COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU LUNDI 25 AVRIL 1898,

PRÉSIDENCE DE M. WOLF.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle a faite dans la personne de M. *Demontzey*, Correspondant de la Section d'Économie rurale, décédé à Aix le 20 février 1898.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de la voie et du mode d'introduction sur le développement des effets immunisants du sérum antidiphtérique*. Note de M. S. **Arloing**.

« On sait que l'introduction de la toxine diphtérique sous la peau d'un animal dépourvu d'immunité détermine des effets locaux et généraux. Les premiers, d'abord purement inflammatoires, sont brusquement inter-

rompus dans leur évolution par la mort du sujet. Les uns et les autres passent presque inaperçus si le sujet est doué d'une forte immunité; il en est de même si l'on introduit sous la peau un mélange à proportions convenables de toxine et de sérum antidiphtérique. Hors des conditions précitées, c'est-à-dire quand le sujet présente non pas une résistance absolue, mais seulement une résistance plus ou moins grande à la toxine, ou bien lorsque cette dernière n'a pas été associée à une quantité suffisante de sérum, les effets locaux continuent leur évolution tandis que les effets généraux s'évanouissent : à l'œdème chaud et diffus du début, accompagné de lymphangite, succède un œdème dur, limité par des bords saillants sur les parties voisines, au centre duquel apparaît une aire nécrosée qui se détache peu à peu naturellement ou sous l'action de la langue ou des dents de l'animal, laissant à sa place une plaie ulcéreuse plus ou moins profonde.

» On dirait que la toxine possède deux propriétés distinctes, séparées et analysées en quelque sorte par le sérum antidiphtérique : une propriété toxique et une nécrosante. En réalité, le sérum ne les analyse pas, puisque, à dose convenable, il les supprime tout à fait. L'évolution du pouvoir nécrosant *in loco* est donc purement et simplement l'indice d'une immunisation imparfaite.

» Or, à dose égale, le sérum antidiphtérique atténue plus ou moins les effets locaux suivant la voie choisie ou le mode adopté pour l'introduire dans l'organisme.

» Les expériences qui m'ont permis de faire cette constatation peuvent être poursuivies sur le cobaye et sur le lapin; mais c'est sur le chien qu'elles donnent les résultats les plus nets.

» La toxine employée tuait le cobaye en deux jours à la dose de 5 gouttes. Le sérum opposé à la toxine était tantôt un sérum récent immunisant 50000 fois son poids, tantôt un sérum datant de deux ans qui, à l'origine, immunisait aussi 50000 fois son poids.

» Prenons donc quatre sujets de l'espèce canine et, après les avoir pesés, injectons à chacun d'eux, à la face interne de la cuisse gauche, $0^{cc},5$ de toxine par kilogramme de poids vif. Le n° 1 sera pris comme témoin. Aux n°s 2, 3 et 4, on fera immédiatement une injection de sérum, à raison de 1^{cc} par kilogramme; sur le n° 2, le sérum sera poussé dans la veine jugulaire; sur le n° 3, dans le péritoine; sur le n° 4, dans le tissu conjonctif sous-cutané de la cuisse droite.

» Prenons enfin un cinquième chien et injectons, dans le tissu conjonctif

sous-cutané de la cuisse gauche, un mélange fait *in vitro* de toxine et de sérum, à raison de $0^{cc},5$ de la première et 1^{cc} du second par kilogramme de poids vif.

» Des différences ne tardent pas à se manifester dans les suites de ces injections.

» Le lendemain, le sujet témoin présente une forte hyperthermie tandis que les autres chiens accusent une légère élévation de la température. Tous sont tristes à des degrés divers, sauf le chien ayant reçu le sérum dans la jugulaire dont la gaîté et l'entrain ne laissent rien à désirer. Le chien témoin marche à trois jambes, les nos 3, 4 et 5 boitent très légèrement.

» La cuisse inoculée avec la toxine est chaude, douloureuse, tuméfiée chez le témoin; elle est le siège d'un œdème notable chez le chien qui a reçu le sérum dans un autre point du tissu conjonctif, peu marqué chez les chiens nos 4 et 5, nul sur le chien qui a reçu le sérum dans le sang.

» Au point où le sérum a été introduit dans le tissu conjonctif, la réaction est insignifiante.

» Le surlendemain, pendant que l'état général du témoin s'aggrave, celui des autres chiens est plus satisfaisant que la veille. Quant aux troubles locaux, ils s'accentuent sur le témoin, disparaissent sur les nos 2, 3 et 5, et prennent des caractères particuliers sur le no 4. Sur cet animal qui, nous le répétons, *a reçu la toxine et le sérum dans des points différents du tissu conjonctif,* la tuméfaction causée par la première de ces substances s'élargit, augmente de consistance, tend à se délimiter par des bords nets et perd une partie de la sensibilité douloureuse du premier jour.

» Le troisième jour, le témoin est mort. Localement, il présente un œdème rouge étendu jusqu'à l'extrémité du membre et infiltré dans l'épaisseur des muscles de la face interne de la cuisse, une violente congestion des ganglions lymphatiques inguinaux, et les lésions gastro-intestinales classiques. Les chiens 2, 3 et 5 sont guéris; leur température est normale; les minimes effets locaux ont disparu. Sur le chien no 4, la tuméfaction du membre se circonscrit de plus en plus au point inoculé. A ce niveau, le derme est parsemé de suffusions sanguines; les poils tombent; l'animal éprouve probablement une sensation d'irritation ou de démangeaison qui l'invite à y porter la langue ou les dents. Des phénomènes de mortification s'établissent peu à peu et un beau jour on se trouve en présence d'une plaie circulaire, à bords nets, dont le fond offre une superbe teinte rosée. Cette plaie se cicatrise lentement. Au bout d'une quinzaine de jours, de trois semaines au plus, la guérison est complète.

» Tel est le type d'une expérience. Il se reproduira avec la même régularité sur le chien, parfois avec moins de netteté sur le lapin et le cobaye.

» En résumé, quand le sérum antidiphtérique est administré séparément, son action antitoxique complète est au maximum s'il est introduit dans le sang, au minimum s'il est introduit dans le tissu conjonctif. La voie péritonéale semble un peu moins favorable au développement de l'action antitoxique que la voie sanguine.

» L'introduction du sérum dans le sang équivaut au mélange préalable du sérum et de la toxine.

» Il paraît légitime de déduire des expériences précitées que le sérum antidiphtérique atteint plus facilement les effets généraux que les effets locaux de la toxine. Conséquemment, dans la lutte contre les effets locaux de certains produits microbiens, il n'est pas indifférent d'adopter telle ou telle voie pour faire pénétrer le sérum thérapeutique dans l'organisme. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix chargées de juger les concours de 1898.

Le dépouillement des scrutins donne les résultats suivants :

Prix Barbier. — MM. Bouchard, Chatin, Guyon, Guignard, Lannelongue.

Prix Lallemand. — MM. Bouchard, Marey, Ranvier, Potain, Milne-Edwards.

Prix du baron Larrey. — MM. Guyon, Lannelongue, Bouchard, Potain, Marey.

Prix Bellion. — MM. Bouchard, Potain, Brouardel, Guyon, Lannelongue.

Prix Mège. — MM. Bouchard, Potain, Guyon, Brouardel, Lannelongue.

Prix Montyon (Physiologie expérimentale). — MM. Marey, Bouchard, Chauveau, Duclaux, Potain.

Prix Philipeaux (Physiologie expérimentale). — MM. Marey, d'Arsonval, Bouchard, Chauveau, Ranvier.

Prix Montyon (Arts insalubres). — MM. Armand Gautier, Troost, Schlœsing, Moissan, Friedel.

Prix Trémont. — MM. J. Bertrand, Berthelot, Faye, Sarrau, Cornu.

Prix Gegner. — MM. J. Bertrand, Berthelot, Hermite, Darboux, Mascart.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un Ouvrage de M. *L. de Launay* sur « Les diamants du Cap ». (Présenté par M. Moissan.)

GÉOMÉTRIE. — *Sur les congruences rectilignes.* Note de M. C. **Guichard**, présentée par M. Darboux.

« J'ai montré (voir ma Note sur le problème de M. Bonnet) que toute congruence O, conjuguée à un réseau C, est formée par les normales de réseaux I (réseaux qui sont parallèles aux lignes de courbure d'une surface isothermique). Je vais établir qu'inversement les normales d'un réseau I forment une congruence K.

» Soit

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \end{vmatrix}$$

le déterminant orthogonal qui correspond à un réseau I. On aura

$$\frac{\partial\alpha}{\partial u} = A\beta, \qquad \frac{\partial\beta}{\partial u} = -A\alpha - M\gamma, \qquad \frac{\partial\gamma}{\partial u} = M\beta,$$

$$\frac{\partial\alpha}{\partial v} = B\gamma, \qquad \frac{\partial\beta}{\partial v} = N\gamma, \qquad \frac{\partial\gamma}{\partial v} = -B\alpha - N\beta,$$

avec les relations

$$(1) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial A}{\partial v} = BM, \qquad \dfrac{\partial M}{\partial v} + \dfrac{\partial N}{\partial u} + AB = 0, \\ \dfrac{\partial B}{\partial u} = AN. \end{cases}$$

» Si le réseau est I, on pourra, par un choix convenable des variables, poser

$$M = -\frac{\partial\varphi}{\partial v}, \qquad N = \frac{\partial\varphi}{\partial u}.$$

» Cela posé, considérons le déterminant orthogonal à cinq lignes

$$\begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & x_5 \\ y_1 & y_2 & y_3 & y_4 & y_5 \\ z_1 & z_2 & z_3 & z_4 & z_5 \\ \xi_1 & \xi_2 & \xi_3 & \xi_4 & \xi_5 \\ \zeta_1 & \zeta_2 & \zeta_3 & \zeta_4 & \zeta_5 \end{vmatrix},$$

dans lequel on a

$$\frac{\partial x}{\partial u} = a\xi, \qquad \frac{\partial y}{\partial u} = e\xi, \qquad \frac{\partial z}{\partial u} = g\xi,$$

$$\frac{\partial x}{\partial v} = b\eta, \qquad \frac{\partial y}{\partial v} = f\eta, \qquad \frac{\partial z}{\partial v} = k\xi;$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial u} = -ax - ey - gz - m\eta, \qquad \frac{\partial \eta}{\partial u} = m\xi,$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial v} = n\eta, \qquad \frac{\partial \eta}{\partial v} = -bx - fy - kz - n\xi,$$

avec les relations

$$(2) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial a}{\partial v} = bm, & \dfrac{\partial e}{\partial v} = fm, & \dfrac{\partial g}{\partial v} = km, \\ \dfrac{\partial b}{\partial u} = an, & \dfrac{\partial f}{\partial u} = en, & \dfrac{\partial k}{\partial u} = gn, \\ ab + ef + gk + \dfrac{\partial m}{\partial v} + \dfrac{\partial n}{\partial u} = 0. \end{cases}$$

On voit que les relations (2) sont satisfaites si l'on pose

$$a = \mathrm{A}, \qquad e = p\cos\varphi, \qquad g = -p\sin\varphi,$$

$$b = \mathrm{B}, \qquad f = p\sin\varphi, \qquad k = p\cos\varphi,$$

$$m = \mathrm{M} = -\frac{\partial\varphi}{\partial v},$$

$$n = \mathrm{N} = \frac{\partial\varphi}{\partial u},$$

p étant une constante arbitraire.

» Cela posé, menons, par l'origine, la droite D qui a pour cosinus directeurs α_1, α_2, α_3 et dans l'espace à 5 dimensions la droite D′ qui a pour cosinus directeurs x_1, x_2, x_3, x_4, x_5. Faisons correspondre sur ces droites les points qui sont à la même distance de l'origine. Les points correspon-

dants $M(X_1, X_2, X_3)$, $M(Y_1, Y_2, \ldots, Y_5)$ ont pour coordonnées

$$X_i = \rho\alpha_i \qquad (i = 1, 2, 3),$$
$$Y_i = \rho x_i \qquad (i = 1, 2, 3, 4, 5).$$

Les formules précédentes montrent que l'on a bien

$$\Sigma\, dX^2 = \Sigma\, dY^2.$$

» La congruence point décrite par la droite D est donc applicable sur la congruence point décrite par la droite D'. Cette congruence (D) est donc une congruence K et cela d'une infinité de manières puisque p est arbitraire. Il en est de même évidemment de la congruence des normales à un réseau I, qui est parallèle à la congruence (D); donc :

» *Les normales d'un réseau* I *forment une congruence qui est d'une infinité de manières congruence* K.

» On en déduit le résultat suivant :

» *Tout réseau* I *est* C, 2C *ou* 3C. *En général un réseau* I *est* 3C *d'une infinité de manières*.

» Les réseaux C d'une telle congruence sont aussi 2C. Ils permettent donc de trouver de nouveaux réseaux I. C'est une transformation des surfaces isothermiques que j'ai déjà indiquée dans ma Note sur le problème de M. Bonnet.

» J'examinerai, dans de prochaines Notes, le cas où le réseau I est celui d'une surface minima ou celui d'une surface à courbure totale constante. Ces cas particuliers sont intéressants parce qu'ils touchent à la déformation des quadriques de révolution. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations différentielles du second ordre à points critiques fixes*. Note de M. **Paul Painlevé**, présentée par M. Appell.

« Considérons une équation différentielle du second ordre

$$y'' = R(y', y, x), \tag{1}$$

où R est une fraction *rationnelle* en y', y, dont les coefficients sont des fonctions *analytiques* de x. Le problème qui consiste à *former toutes les équations* (1) *dont les points critiques sont fixes* se heurte à une difficulté qui peut sembler, à bon droit, insurmontable : l'existence possible de singu-

larités essentielles mobiles. Les seules équations du second ordre (ou d'ordre supérieur) à points critiques fixes qu'on ait déterminées jusqu'ici (équations linéaires, etc.) sont des équations *intégrables* ou dont l'intégrale est une fonction des constantes *de forme connue*, forme qui met précisément en évidence la fixité des points critiques. Montrer qu'une équation du second ordre a ses points critiques fixes, sans rien savoir d'ailleurs de son intégrale, c'est là une question d'une nature toute nouvelle et qui échappe aux méthodes proposées jusqu'ici pour l'étude des équations différentielles.

» Je voudrais indiquer, dans cette Note, une méthode *qui m'a permis de former de telles équations différentielles* et qui me semble entraîner des progrès importants dans la détermination de *toutes* les équations (1) à points critiques fixes.

» Tout d'abord, l'intégrale $y(x)$ de (1) ne doit pas admettre de points critiques *algébriques*. Il s'ensuit (comme il est bien connu) que R est un polynome en y' du second degré au plus :

$$y'' = A(y, x)y'^2 + B(y, x)y' + C(y, x).$$

» *A priori*, y peut figurer à un degré quelconque dans A, B, C. J'établis d'abord que *y figure au sixième degré au plus*. D'une façon précise, un changement de variables $y = \varphi(Y, X)$, $x = \psi(X)$, — où φ est une fonction *algébrique* très simple de Y, telle que la nouvelle fonction $Y(X)$ ait encore ses points critiques fixes, — permet de ramener l'équation (1) à un des quatre types suivants, les P_j désignant des polynomes de degré j en y qui dépendent analytiquement de x :

$$\text{(I)} \qquad y'' = y'P_1 + P_3,$$

$$\text{(II)} \qquad yy'' = y'^2 + y'P_2 + P_4,$$

$$\text{(III)} \qquad (4y^3 - g_2 y - g_3)y'' = y'^2\left(6y^2 - \frac{g_2}{2}\right) + y'P_4 + P_6 \quad (g_2, g_3 \text{ const. numériques})$$

$$\text{(IV)} \qquad y(y-1)(y-x)y'' = \frac{y'^2}{2}[3y^2 - 2y(1+x) + x] + y'P_4 + P_6.$$

» Si au lieu de supposer R rationnel en y', y, on suppose R rationnel en y' et *algébrique* en y, il est loisible de mettre y'' sous la forme

$$(2) \qquad y'' = \rho(y', y, z, x),$$

où ρ est rationnel en y', y, z, et où z est lié à y par une relation algébrique (dépendant de x)

$$(3) \qquad S(y, z, x) = 0;$$

cela, de telle façon que z soit rationnel en y, y', y'' (pour x quelconque). J'établis que (pour x arbitrairement choisi) la courbe $S(y, z) = 0$ *est de genre zéro ou* 1; *si elle est de genre zéro*, l'équation se ramène algébriquement à un des types (I), (II), (III), (IV) (qui doit avoir ses points critiques fixes). *Si elle est de genre* 1, l'équation se ramène algébriquement à l'un des deux types

$$(\mathrm{V}) \quad \begin{cases} y'' = y'^2 \left[\dfrac{6y^2 - \frac{g_2}{2}}{R} + \dfrac{2\omega}{\sqrt{R}} \right] \\ \quad + y' \left[a(x) + \dfrac{a_2(x)y^2 + a_1(x)y + a_0(x)}{\sqrt{R}} \right] \\ \quad + b_2(x)y^2 + b_1(x)y + b_0(x) + b(x)\sqrt{R}, \end{cases}$$

avec

$$R = 4y^3 - g_2 y - g_3 \qquad (g_2, g_3 \text{ constantes numériques});$$

$$(\mathrm{VI}) \quad \begin{cases} y'' = y'^2 \left[\dfrac{3y^2 - 2y(1+x) + x}{2R} + \dfrac{2\omega(x)}{\sqrt{R}} \right] \\ \quad + y' \left[a - \dfrac{1}{y - x} + \dfrac{a_2 y^2 + a_1 y + a_0}{\sqrt{R}} \right] \\ \quad + \left[b_2 y^2 + b_1 y + b_0 + \dfrac{1}{2(y-x)} + \dfrac{(c_1 y + c_0)}{y - x} \sqrt{R} \right], \end{cases}$$

avec

$$R = y(y-1)(y-x),$$

les a, b, c désignant des fonctions de x liées par la relation

$$2\omega + a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + x(x-1)(c_1 x + c_0) \equiv 0;$$

dans (V) et (VI), 2ω est une période quelconque de la différentielle $\dfrac{dy}{\sqrt{R}}$, période qui peut être nulle.

» En définitive, *toute équation* (1), *à points critiques fixes, où* R *est rationnel en* y' *et algébrique en* y, *se ramène algébriquement à un des types* (I), (II), ..., (VI), *type qui doit avoir ses points critiques fixes*.

» Les équations (I), ..., (VI), les plus générales, n'ont pas d'ailleurs leurs points critiques fixes. Pour qu'il en soit ainsi, de nouvelles conditions sont nécessaires, qu'on ne peut obtenir qu'en étudiant séparément chacun des six types précédents. J'ai pu élucider complètement l'étude du type (I) et *former explicitement toutes les équations* (I) *à points critiques fixes*. Je reviendrai ultérieurement sur ces équations, me bornant ici à les signaler comme le premier exemple d'équations à points critiques fixes dont on ne connaisse pas la forme de l'intégrale générale relativement aux constantes.

» La méthode peut s'étendre aux types (I), (III) et (IV) et, bien que je n'aie pas achevé cette discussion, je l'ai poussée assez loin pour en présumer les résultats : 1° *Toute équation* (1), OU R EST RATIONNEL EN y', y, *si elle a ses points critiques fixes, ne saurait présenter de singularités essentielles mobiles;* 2° *les conditions pour qu'une équation* (1) *ait ses points critiques fixes sont algébriques.*

» Il en est tout autrement si R est rationnel en y' ET ALGÉBRIQUE EN y. Les équations du type (V) ou (VI) (si ω n'est pas nul) présentent sûrement *des singularités essentielles mobiles,* et les conditions pour que les points critiques soient fixes *sont transcendantes.*

» Je me suis borné, pour plus de clarté, aux équations (1) où y'' est rationnel en y'; mais la méthode s'étend à une équation quelconque *algébrique en* y'', y', y. Soit

$$F(y'', y', y, x) = 0, \tag{4}$$

une équation du second ordre où F est un polynome en y'', y', y, de degré m en y''; je montre notamment que, *si l'équation a ses points critiques fixes*, F *est de la forme*

$$P_{4m}^{(0)} y''^m + y''^{m-1}\left[y'^2 P_{4m-1}^{(1)} + y' P_{4m}^{(1)} + P_{4m+2}^{(1)}\right] + \ldots + \left[y'^{2m} P_{3m}^{(m)} + y'^{2m-1} P_{3m+1}^{(m)} + \ldots + P_{6m}^{(m)}\right] = 0,$$

les P_j *désignant des polynomes en* y *de degré* j *au plus, qui dépendent de* x. Si l'équation (4) peut se mettre sous une forme entière en y', y'', dont les coefficients soient algébriques en y, l'irrationnelle $z(y, x)$, dont dépendent ces coefficients, vérifie (pour toute valeur de x) une relation $0 = S(z, y, \bar{x})$ *de genre zéro ou* 1. Plus généralement, si (pour toute valeur numérique $\bar{x}$ de x) les coordonnées u, z d'une courbe algébrique $T(u, z, \bar{x}) = 0$ s'expriment rationnellement en y'', y', y, *la courbe* $T = 0$ *est de genre zéro ou* 1. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les groupes qui se présentent dans la généralisation des fonctions analytiques.* Note de M. P. MEDOLAGHI, présentée par M. E. Picard.

« Les systèmes d'équations aux dérivées partielles, dont M. Picard a donné la loi de formation (*Comptes rendus*, 1891, et *Journal de Math.*, 1892) et qui généralisent les équations de la théorie des fonctions d'une variable

complexe, représentent, d'après M. Lie, des groupes continus qui peuvent être finis ou infinis.

» Ces groupes possèdent le sous-groupe des translations. En effet, si les équations

$$\varphi_1(a_{11}, \ldots, a_{nn}) = 0, \qquad \varphi_2 = 0, \qquad \ldots$$

représentent un sous-groupe contenant la substitution unité, de

$$x'_i = \sum_k a_{ik} x_k \qquad (i = 1, \ldots, n),$$

elles sont satisfaites par le système de valeurs

$$a_{ik} = 0 \quad (i \neq k), \qquad a_{ii} = 1.$$

Les équations de M. Picard, dont je conserve les notations, sont donc satisfaites par $P_i = x_i + c_i$. Inversement, si un groupe contient toutes les translations, il est un des groupes de M. Picard. Pour la démonstration j'observe que les équations de définition des transformations infinitésimales de chaque groupe continu ont la forme (*Engel. math. Ann.*, Bd. 27)

$$(1) \quad \sum_{i=1}^{n} \sum_{\nu_1+\ldots+\nu_n \leq s} \frac{\partial^{\nu_1+\ldots+\nu_n}\xi_i}{\partial x_1^{\nu_1}\ldots\partial x_n^{\nu_n}} \alpha^k_{i,\nu_1,\ldots,\nu_n}(\varpi_1, \ldots, \varpi_m) = \sum_i \xi_i \frac{\partial \varpi_k}{\partial x_i} \quad (k = 1, \ldots, m),$$

et que les équations des transformations finies sont alors

$$(2) \qquad J_k\left[\varpi_1(y), \ldots, \varpi_m(y), \frac{\partial y_1}{\partial x_1}, \cdots\right] = \varpi_k(x) \qquad (k = 1, \ldots, m),$$

en désignant, pour abréger, par $\varpi(y)$ une fonction $\varpi(y_1, y_2, \ldots, y_n)$. Puisque les (1) sont satisfaites en posant pour $\xi_1, \ldots, \xi_n$ des constantes arbitraires, il faut que $\varpi_1, \ldots, \varpi_m$ soient aussi des constantes. Alors les équations (2) ne renferment plus que les dérivées; elles forment donc un système de Picard.

» D'après un théorème de Lie on peut dire que :

» *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un groupe continu (transitif) soit semblable à un des groupes de M. Picard est qu'il contienne un sous-groupe transitif de transformations permutables.*

» Est-il maintenant possible d'étendre la méthode de Picard à tous les groupes continus? En poursuivant des idées de M. Engel j'ai donné (*Annali di Matematica*, 1897) le moyen de former les systèmes (2) les plus

généraux. Cette méthode se ramène à la méthode de Picard par le théorème suivant :

» *Soit un groupe transitif*

$$x'_i = f_i(x_1, \ldots, x_n; a_1, \ldots, a_n) \qquad (i = 1, \ldots, n); \tag{3}$$

en considérant tous les groupes

$$y_k = \varphi_k(y_1, \ldots, y_m; a_1, \ldots, a_n) \qquad (k = 1, \ldots, m)$$

isomorphes à (3), *et posant chaque fois*

$$c_k = \varphi_k(c_1, \ldots, c_m; a_1, \ldots, a_n)$$

($c_1, \ldots, c_m$ *constantes arbitraires*), *on obtient tous les systèmes de relations entre les paramètres* $a_1, \ldots, a_n$ *qui représentent des sous-groupes de* (3).

» Dans ses recherches, M. Picard suppose pourtant que le nombre des équations soit au moins égal au nombre des fonctions inconnues. On peut ôter cette restriction, en démontrant que *les systèmes qui ont moins d'équations que de fonctions inconnues se réduisent aux trois types suivants :*

$$\frac{\partial(P_1, \ldots, P_n)}{\partial(x_1, \ldots, x_n)} = 1, \tag{1}$$

$$\frac{\partial P_n}{\partial x_i} = 0 \qquad (i = 1, \ldots, n-1), \tag{2}$$

$$\frac{\partial P_i}{\partial x_n} = 0 \qquad (i = 1, \ldots, n-1). \text{ »} \tag{3}$$

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur la résistance des massifs épais.* Note de M. **Ribière**, présentée par M. Sarrau.

« Dans les cas simples envisagés par notre Note insérée au n° 5 des *Comptes rendus* de 1898 les efforts de flexion des pièces épaisses s'écartent considérablement de la loi dite *du trapèze* dès que la hauteur de la pièce dépasse le cinquième de sa longueur.

» Il semble dès lors qu'il faille abandonner l'emploi de cette loi, ou plutôt de cette hypothèse, dans le calcul de la résistance des massifs tels que barrages, murs, etc. pour lesquels on l'applique encore fréquemment.

» Mais par quoi la remplacer?

» Les remarques suivantes paraissent donner à cet égard, au moins pour certains cas, une indication importante.

» Reprenons la poutre définie dans la Note précitée. Soient

$$N_2 = \sum M \cos mx \qquad \text{et} \qquad N_2 = \sum N \cos mx$$

la charge de la face supérieure et l'ensemble des réactions des appuis sur la face inférieure qui font équilibre à cette charge. D'après les formules rappelées dans ladite Note, la dilatation θ a pour expression

$$\theta = \sum \cos mx \frac{m}{2}(a_2 e^{my} - b_2 e^{-my});$$

sa valeur pour la face supérieure $y = +h$ est

$$\theta = \frac{1}{2\mu} \sum \cos mx \frac{M(E_{4mh} - 2) - N4mh E_{2mh}}{E_{4mh} - 8m^2h^2 - 1}$$

dont la limite, très rapidement atteinte quand h croît, est

$$\theta = \frac{1}{2\mu} \sum M \cos mx.$$

» Il en est de même pour la face inférieure, de sorte qu'on a, pour $y = \pm h$,

$$\theta = \frac{N_2}{2\mu},$$

à une constante près.

» On sait que, d'une façon générale,

$$N_1 + N_2 = 2(\lambda + \mu)\theta = 4\mu\theta,$$

en supposant $\lambda = \mu$.

» Il en résulte que $N_1 = N_2$ à une constante près.

» On arrive à des résultats analogues en considérant, au lieu de poutres d'une largeur indéfinie, des plaques parallélépipédiques de dimensions horizontales $2a$, $2b$ et de hauteur $2c$. Soient, dans ce cas,

$$N_3 = \sum M \cos mx \cos ny \qquad \text{et} \qquad N_3 = \sum N \cos mx \cos ny$$

la charge de la face supérieure et l'ensemble des réactions sur la face inférieure. On trouve de la même façon que, si l'on fait croître la hauteur h, la dilatation θ tend rapidement vers la valeur de $\frac{N_3}{2\mu}$, à une constante près, tant pour la face supérieure que pour la face inférieure. On sait, d'autre part, que

$$N_1 + N_2 + N_3 = (3\lambda + 2\mu)\theta = 5\mu\theta, \qquad \text{en supposant } \lambda = \mu.$$

Par suite $N_1 + N_2$ tend rapidement vers $1,5 N_3$ pour $y = \pm h$, à une con-

stante près. D'ailleurs, on démontrerait facilement que N_1 et N_2 sont représentées par deux séries dont chaque terme s'obtient par la multiplication du terme correspondant de N_3, pour N_1 par $\frac{m^2 + \frac{n^2}{2}}{m^2 + n^2}$, pour N_2 par $\frac{\frac{m^2}{2} + n^2}{m^2 + n^2}$.

» Les résultats ci-dessus sont indépendants de l'encastrement supposé des poutres ou plaques sur leurs appuis, lequel s'exprime en faisant, pour les poutres $m = \frac{i\pi}{a}$, et pour les plaques $m = \frac{i\pi}{a}$, $n = \frac{i\pi}{b}$, i étant égal aux nombres entiers successifs. Les conclusions seront les mêmes si l'on prend $m = \frac{(2i+1)\pi}{2a}$ et $n = \frac{(2i+1)\pi}{2b}$. Dans ce cas, l'effort tangentiel T, au lieu d'être nul, devient très important pour $x = \pm a$, $y = \pm b$. On peut aussi faire toute autre hypothèse sur la forme des valeurs de m et de n.

» Il est donc établi que, dans des catégories de cas très étendues, les efforts maximum de traction ou compression dans les massifs parallélépipédiques considérés, efforts qui s'exercent à la surface, deviennent indépendants de l'épaisseur des massifs dès que cette épaisseur est comparable aux autres dimensions, et qu'à partir de ce moment la répartition des efforts N_1 et N_2 se déduit simplement de celle des efforts N_3.

» A titre d'exemple, nous avons appliqué nos formules au cas de poutres encastrées d'une largeur indéfinie supportant soit une charge uniforme, soit une charge centrale. Les efforts élastiques aux divers points pour les hauteurs $\frac{a}{10}$, $\frac{a}{5}$, a sont représentés par des courbes que nous avons l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie. On y voit que, dans le cas de pièces épaisses, les efforts sont relativement faibles dans l'intérieur de la masse et n'atteignent de fortes intensités qu'à proximité des points où sont appliquées des charges ou des réactions énergiques. »

PHYSIQUE. — *Sur un nouvel étalon lumineux* [1]. Note de M. **Ch. Féry**, présentée par M. A. Cornu.

« L'introduction, dans la pratique, de sources lumineuses à haute température rend de plus en plus difficile les mesures photométriques avec les anciens étalons, dont la teinte est toujours rougeâtre.

---

[1] Travail fait à l'École de Physique et de Chimie industrielles.

» Diverses méthodes très ingénieuses tendent à parer à cet inconvénient en faisant les comparaisons en lumière à peu près monochromatique ; tels sont les procédés de MM. Crova, Macé de Lépinay et d'autres auteurs.

» On peut aussi rendre plus facile la photométrie hétérochrome par l'emploi d'étalons dont la température et, par conséquent, la teinte se rapprochent des sources lumineuses actuelles. C'est dans cet esprit que MM. Violle et Broca ont proposé des étalons à l'acétylène et à la naphtaline.

» En dehors de ces considérations, les conditions requises pour un étalon de lumière ont une grande simplicité permettant de reproduire aisément les conditions dans lesquelles doit fonctionner l'appareil, et aussi un dispositif permettant la détermination facile et exacte du combustible brûlé.

» Pour réaliser ces conditions, j'emploie l'acétylène brûlant à l'air libre, à l'extrémité d'un tube de thermomètre nettement coupé [1]. Le diamètre intérieur du tube a $0^{mm},5$ et l'expérience m'a montré que des écarts de 10 pour 100 ne produisent que des variations négligeables de l'intensité.

» Cette disposition du brûleur ne se prête pas facilement à la mesure du débit qui est très faible (1^{lit} à 6^{lit} à l'heure).

» Cette détermination exigeait des compteurs spéciaux d'une grande sensibilité; d'autre part, l'intensité lumineuse est, comme dans tous les appareils à flamme, bien loin d'être proportionnelle au débit. La courbe qui représente la marche du phénomène présente, en effet, un point d'inflexion, ainsi qu'on pourra le voir sur les résultats numériques que je donne plus loin.

» Il est au contraire très facile de déterminer avec exactitude la hauteur de la flamme qui ne varie d'ailleurs que très peu de diamètre avec le débit. C'est ce qui explique pourquoi la courbe représentative des intensités en fonction de la hauteur du jet gazeux est si tendue. On peut alors, au voisinage du point d'inflexion, la confondre avec une droite de la forme

$$i = kh - A.$$

» Pour déterminer commodément et avec exactitude la seule variable de l'appareil, je me suis servi d'une petite chambre noire fortement dia-

---

(1) Dispositif déjà appliqué par M. Ducretet à une lampe ordinaire à acétylène.

phragmée qui donnait, sur le verre dépoli divisé en millimètres, l'image de la flamme en vraie grandeur. Cette disposition a déjà été recommandée pour les mesures photométriques où la bougie est employée comme étalon.

» Voici les résultats obtenus dans une série d'expériences où une seconde flamme d'acétylène était employée comme étalon.

Hauteur de la flamme.	Débit à l'heure.	Intensité observée.	Intensité calculée.	Erreur.
mm	lit			
5.......	1,15	0,056	0,000	+0,056
10.......	2,02	0,325	0,318	+0,007
15.......	2,80	0,670	0,669	+0,001
20.......	3,52	1,020	1,020	0,000
25.......	4,28	1,380	1,372	−0,008
30.......	5,00	1,660	1,724	−0,064
35.......	6,00	1,910	2,076	−0,166

» On peut donc admettre la proportionnalité de l'intensité avec la hauteur de la flamme entre 10^{mm} et 25^{mm}; cette qualité de l'appareil est précieuse, en permettant par une seule lecture de connaître immédiatement son intensité.

» Je n'ai pas encore fait de mesures précises afin de déterminer la valeur absolue de l'étalon; je me propose d'étudier, avant de faire cette détermination, l'influence perturbatrice que peuvent avoir les impuretés renfermées dans l'acétylène commercial : azote, ammoniaque, hydrogène sulfuré et phosphoré.

» En dehors de son emploi comme photomètre, l'appareil permettra d'évaluer rapidement la richesse d'un carbure commercial par la détermination du pouvoir éclairant du gaz qu'il fournit. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur les forces électromotrices thermo-électriques dans le bismuth cristallisé*. Note de M. LOUIS PERROT [1], présentée par M. Friedel.

« La force électromotrice thermo-électrique dans le bismuth cristallisé varie, comme on le sait, suivant les directions.

» Elle est *maxima* quand le courant thermo-électrique traverse le bismuth perpendiculairement au clivage principal, et *minima* quand il le traverse dans le sens parallèle à ce clivage.

[1] Genève, laboratoire de l'Université.

» Le rapport des forces électromotrices dans ces deux directions et la valeur absolue de ces forces n'ont point été étudiés jusqu'ici avec assez de précision pour qu'on puisse les considérer comme connus avec quelque certitude. Matthiessen [1] est le seul, sauf erreur, qui ait déterminé par un petit nombre d'expériences les forces électromotrices axiales et équatoriales de couples bismuth-argent, et trouvé que le rapport de la force axiale à la force électromotrice équatoriale était de 1,43 en moyenne entre 29° et 45° environ.

» La difficulté d'obtenir de bonnes soudures entre un métal quelconque et le bismuth, sans altération de ce dernier, et la nécessité de pouvoir faire les mesures alternativement dans les deux directions principales sur un même cristal, obligent à substituer un simple *serrage* à des soudures adhérentes proprement dites. Pour parvenir à un bon serrage, permettant de réaliser un degré d'accolement constant malgré de fréquents retournements à angle droit des faces du bloc de bismuth entre deux lames d'un second métal, il faut disposer de surfaces de contact assez étendues. Or il est difficile d'avoir des blocs un peu volumineux qui soient parfaitement homogènes.

» Ayant fait cristalliser du bismuth pur par lent refroidissement dans un four Perrot, j'ai réussi à détacher du culot ainsi obtenu des fragments limités par de grandes surfaces de clivage très nettes. En taillant à la scie des parallélépipèdes, j'ai pu m'assurer que, dans toute leur masse, les feuillets de clivage conservaient une même direction. En effet, les éclats clivés qui se détachaient extérieurement au trait de scie montraient par leur régularité que les plans de clivage se prolongeaient dans l'intérieur des parallélépipèdes d'un bout à l'autre.

» L'un des parallélépipèdes (g) mesurait : $14^{mm},40$; $14^{mm},15$; 20^{mm}. L'autre (p) : $9^{mm},47$; $10^{mm},70$; $19^{mm},50$.

» Un système de serrage à vis, très simple, m'a permis de réaliser pratiquement une adhérence par pression parfaitement constante entre *cuivre* et *bismuth*. La

---

[1] MATTHIESSEN, *Pogg. Ann.*, 1858, t. CIII; p. 412. — Dans les pages 424, 425 de ce Mémoire il y a une interversion d'ordre typographique qui jette de la confusion dans les grandeurs relatives axiales et équatoriales. Mais on voit bien par son Tableau résumé que pour Matthiessen, comme dans les expériences qualitatives de tous les autres auteurs, la force électromotrice suivant l'axe (force électromotrice ||) est la plus grande.

description du système et celle du mode de chauffage des soudures seront données dans un Mémoire ultérieur.

» La mesure des températures t et t' des soudures se faisait par compensation et réduction à o des forces électromotrices de quatre soudures auxiliaires cuivre-maillechort. Deux de ces soudures étaient logées exactement entre les cuivres, et le bismuth dans les deux plans de contact; deux autres, opposées respectivement à chacune des deux premières, plongeaient dans des vases d'eau dont on faisait varier la température jusqu'à réduction à o des déviations du galvanomètre. On pouvait ainsi connaître les températures des plans de contact.

» J'ai jusqu'ici mesuré les forces électromotrices *par rapport au cuivre* dans les deux parallélépipèdes p et g. *Le sens noté* $\|$ *est celui dans lequel le parallélépipède est orienté de façon que les surfaces de contact soient* $\|$ *au clivage principal* (*le courant traverse donc parallèlement à l'axe principal*). *Le sens noté* $\perp$ *est celui dans lequel les surfaces de contact sont des faces taillées* $\perp$ *au clivage.*

» Les forces électromotrices ont été mesurées par les deux méthodes suivantes qu'on pouvait substituer rapidement l'une à l'autre au moyen de commutateurs appropriés :

» 1° Par les *déviations* directement produites sur un galvanomètre très sensible, dont la résistance, quoique faible, était très grande par rapport à la résistance intérieure du couple;

» 2° Par l'emploi d'un *potentiomètre à curseur.* Ce dernier a donné des rapports, forces électromotrices $\frac{\|}{\perp}$, sensiblement égaux (à $\pm$ 0,015 près) à ceux trouvés par la première méthode. Il a permis la mesure des forces électromotrices en valeur absolue.

» Les mesures définitives ont porté sur divers intervalles de températures des soudures échelonnés entre 11° et 94°,6. Des courbes ont été construites avec les températures comme abscisses et les déviations comme ordonnées; chaque courbe était déterminée par au moins 6 points.

» Les résultats généraux ont été les suivants :

» 1° *La force électromotrice, pour un degré de différence entre les températures t et t' des soudures* (ce qui revient au pouvoir thermo-électrique), *va en augmentant avec la température entre* 10° *et* 100°.

» 2° *Cette augmentation est plus rapide pour les soudures* $\perp$ *que pour les soudures* $\|$; *il en résulte que le rapport des forces électromotrices* $\frac{\|}{\perp}$ *va en diminuant à mesure que* $(t + t')$ *augmente.* On a, d'après les courbes comme

rapport, l'une des soudures, t, étant à 11° et l'autre, t', successivement à

	t'.	20°.	30°.	40°.	50°.	60°.	70°.	80°.	90°.	100°.
Rapports	$p \frac{\parallel}{\perp}$	2,33	2,27	2,19	2,14	2,08	2,04	2,01	2,02	2,00
	$g \frac{\parallel}{\perp}$	2,43	2,33	2,27	2,20	2,14	2,11	2,06	2,03	2,00

» 3° Quant aux *valeurs absolues des forces électromotrices*, elles ont été un peu plus faibles dans g que dans p. Les forces électromotrices p étaient 1,05 fois plus fortes que les forces électromotrices g. La température inférieure t étant 11°, on a eu, dans p en volts :

Pour t'.	30°.	50°.	70°.	95°.
	volt	volt	volt	volt
Force électromotrice $\parallel$	0,00190	0,00396	0,00610	0,00899
Force électromotrice $\perp$	0,00084	0,00185	0,00299	0,00447

» Pour $t = 10°$ et $t' = 100°$, on aurait $p \parallel = 0^{\text{volt}},00965$ et $p \perp = 0^{\text{volt}},00481$.

» g étant plus volumineux avait plus de risques de renfermer des macles ; des fentes y étaient visibles, ainsi qu'une petite cavité ; p était plus près de l'homogénéité parfaite. D'autres petits prismes, tirés de parties manifestement moins régulières du même culot, ont donné des chiffres notablement inférieurs à g.

» Je ne pourrai poursuivre ces recherches que quand j'aurai en mains de nouvelles masses de bismuth homogène ou, de préférence, de quelque autre cristal à point de fusion plus élevé, dont l'étude thermo-électrique puisse se faire jusques et au delà du point de renversement.

» Il résulte déjà de cette première Note que la structure cristalline a sur les constantes thermo-électriques du bismuth une influence encore plus grande qu'on ne l'avait cru jusqu'ici. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la constitution de l'étincelle explosive dans un diélectrique liquide*. Note de M. **L. Décombe**, présentée par M. Lippmann.

« On sait depuis longtemps que l'étincelle qui éclate, dans l'air, entre deux conducteurs chargés à des potentiels égaux et de signes contraires ne présente pas le même aspect à ses deux extrémités.

» Ce fait paraît dû à la différence que présentent les particules arrachées aux électrodes lorsqu'on les étudie au microscope.

» M. Wachter (¹) a montré, en effet, que les particules arrachées à l'électrode positive ont des dimensions parfaitement mesurables au microscope et peuvent devenir incandescentes, tandis que les particules négatives échappent à toute mesure *et ne deviennent jamais incandescentes;* elles paraissent entraînées par volatilisation.

» Il y aurait donc, à l'extrémité positive, un arrachement de particules solides incandescentes et, à l'extrémité négative, un dégagement de vapeurs métalliques obscures.

» Lorsque la décharge qui produit l'étincelle est oscillante, les électrodes changent de signe chaque fois que le courant se renverse; chacune des extrémités de l'étincelle est donc alternativement brillante et obscure; d'où la possibilité de la dissocier par la rotation rapide d'un miroir.

» Chacun des bords de l'image dilatée de l'étincelle présentera une série de points lumineux et obscurs, alternés d'un bord à l'autre, c'est-à-dire qu'à un point lumineux pris sur un bord correspondra sur l'autre un point obscur, et *vice versa*.

» Tous ces caractères sont bien ceux des épreuves obtenues et décrites par Feddersen (²).

» Les choses paraissent ne pas se passer ainsi dans le cas où la décharge a lieu à travers un diélectrique liquide.

» J'ai étudié, par le miroir tournant, l'étincelle d'un excitateur dont la décharge se faisait dans l'huile de vaseline. Ce qui frappe tout de suite dans les épreuves obtenues, c'est qu'il n'y a pas alternance d'un bord à l'autre de l'image dilatée comme si, au même instant, l'étincelle possédait le même éclat sur toute sa longueur.

» Il est probable que la volatilisation du métal à l'électrode négative est empêchée par la présence du liquide; il s'y produit, sans doute, alors, un arrachement de particules solides incandescentes, comme à l'électrode positive; l'étincelle serait alors entièrement constituée par des particules solides incandescentes dont l'éclat suivrait une loi périodique synchrone de celle de la décharge. »

(¹) Fr. Wachter, *Wied. Ann.*, t. XVII, p. 903.

(²) Feddersen, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXIX, p. 178; 1863.

ÉLECTRICITÉ. — *Remarques sur les rayons cathodiques.* Note de M. E. Goldstein.

« Dans une série de Mémoires très intéressants, présentés à l'Académie des Sciences pendant l'année dernière, M. Deslandres ([1]) a publié quelques résultats de ses travaux concernant les rayons cathodiques.

» Parmi ces résultats, il y a un certain nombre de faits d'observation et de conclusions se trouvant déjà dans quelques Mémoires que j'ai publiés à partir de l'année 1880 sur mes travaux dans le même domaine de recherches. En me félicitant de la confirmation indépendante que mes propres travaux ont trouvée par les belles recherches de M. Deslandres, je crois pourtant être en droit de soumettre à l'Académie des Sciences la Communication suivante concernant une partie de mes publications antérieures sur les rayons cathodiques : c'est surtout un Mémoire publié par moi en 1880, sur une nouvelle forme de répulsion électrique ([2]), qui est resté inconnu à M. Deslandres. On y trouve, à côté des phénomènes de répulsion, aux pages 100-108, la description détaillée de l'attraction des rayons cathodiques par une anode, attraction que M. Deslandres croit avoir découverte le premier. Ensuite le résultat de M. Deslandres conçu dans ces termes : « L'action mutuelle des rayons et des cathodes se produit seulement lorsque les rayons se pénètrent » (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 681) a été donné par moi-même en disant (p. 162 et suiv.) que la répulsion ne s'effectue pas à travers un corps solide, mais qu'il est nécessaire, pour la répulsion à subir par un rayon, qu'il coupe dans l'espace libre, c'est-à-dire sans écran intermédiaire, une des normales d'une surface émettant des rayons cathodiques. Dans l'introduction du même Mémoire, j'avais déjà montré que la direction des rayons cathodiques pour les surfaces employées dans mes expériences coïncide avec celle des normales de la cathode. De même, le phénomène mentionné par M. Deslandres (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 375), c'est-à-dire que « le rayon dévié par une capacité s'étale dans le sens perpendiculaire à la déviation », a été l'objet d'une recherche détaillée dans mon Mémoire cité ci-dessus (p. 86-91).

([1]) Deslandres, *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 678; t. CXXIV, p. 945; t. CXXV, p. 373; 1897.

([2]) Goldstein, *Eine neue Form electrischer Abstossung*. Berlin, Springer, 1880.

» Qu'il me soit permis de mentionner encore quelques coïncidences d'idées entre M. Deslandres et moi. M. Deslandres admet que l'action répulsive des rayons cathodiques, phénomène découvert par moi, que j'avais appelé *déflexion* ou *répulsion déflectrice des rayons cathodiques*, « explique bien la force répulsive émanée du Soleil, que les auteurs ont » admise sans préciser sa nature » (*Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 678). Or, j'ai déjà énoncé en 1893, dans le Rapport annuel de l'observatoire de Berlin, imprimé dans l'*Astronomische Vierteljahrschrift*, t. XXVIII, p. 159, une hypothèse pour l'explication des phénomènes cométaires qui :

» 1° Identifie les queues des comètes avec des faisceaux de rayons cathodiques secondaires [1], excités dans le noyau de la comète par des rayons cathodiques primaires émanés du Soleil;

» 2° Explique la répulsion des queues par la répulsion déflectrice cathodique sortant du Soleil-cathode.

» M. Deslandres veut expliquer (*Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 678) par l'hypothèse des rayons cathodiques émis par le Soleil « la coïncidence » entre les orages magnétiques terrestres et le passage des fortes taches » près du méridien central du Soleil ». Tout à fait dans le même ordre d'idées, j'ai déjà écrit en 1881 [2] : « Je voudrais insister sur ce que certains » phénomènes de nature électrique et magnétique, qui (à cause des coïn-

---

[1] Les rayons secondaires excités par les rayons cathodiques primaires ne doivent pas être confondus avec les rayons Röntgen, comme on l'a fait récemment, en discutant un exposé de mon hypothèse qui a été publié dans le mois d'août dernier dans le *Reichsanzeiger* de Berlin. Les rayons cathodiques tombant sur un corps solide produisent, outre les rayons Röntgen, encore, d'après mes recherches antérieures, deux autres espèces de rayons, savoir :

1° Les rayons que j'ai décrits en 1881 (*Wied. Ann.*, t. XV, p. 246) et appelés *rayons cathodiques réfléchis diffusément*, rayons qui diffèrent des rayons Röntgen en plusieurs points, par exemple en cela qu'ils sont déviés par un aimant.

2° Les rayons que j'ai décrits dans un Mémoire inséré dans l'*Anzeiger* de l'Académie des Sciences de Vienne du 7 février 1884. Ce sont ces derniers rayons secondaires qui sont repoussés par la cathode primaire, après avoir parcouru un petit chemin dans la direction de cette cathode, et mes recherches ultérieures m'ont montré qu'en variant d'une manière convenable l'intensité de la cathode primaire on peut, par ces rayons secondaires, reproduire un nombre assez considérable de formes présentées par les queues des comètes. Un rapport détaillé donnera les dessins de ces formes artificielles et prouvera que ces rayonnements secondaires peuvent être produits aussi par des rayonnements primaires restant eux-mêmes invisibles.

[2] *Wied. Ann.*, t. XII, p. 266.

» cidences soit de leurs périodes, soit de leurs époques avec certaines varia-
» tions solaires) ont été mis en relation avec l'influence électrostatique ou
» magnétique du Soleil, s'expliquent peut-être plus convenablement par
» des courants électriques, qui traversent l'espace interplanétaire en éma-
» nant de la masse centrale. Les expériences, faites en éliminant de plus
» en plus le milieu pondérable, n'indiquent aucune limite de la propaga-
» tion de cette singulière forme d'énergie, que nous observons dans les
» rayons cathodiques. Or, il paraît admissible que le Soleil, outre les
» rayons optiques, émet aussi des rayons électriques dans un vaste es-
» pace. Même en plaçant l'anode tout près de la cathode, on observe
» que les rayons cathodiques, indépendamment de la position de l'anode,
» traversent l'espace en ligne droite sans limite observable. Donc, pour
» une telle communication électrique avec le Soleil, il ne serait pas indis-
» pensable que la Terre elle-même représentât une source ou un pôle de la
» décharge; mais il se pourrait très bien que des décharges, dont les pôles
» se trouveraient tous les deux sur le Soleil, produisissent des rayons ca-
» thodiques émanant du Soleil dans l'espace céleste. »

» Comme on peut l'entrevoir maintenant, les difficultés qu'on a rencontrées jusqu'à présent, en voulant expliquer les relations entre le Soleil et les phénomènes électriques et magnétiques terrestres par les effets d'induction électrostatique ou magnétique, disparaîtraient complètement en admettant pour ces explications l'hypothèse des radiations cathodiques solaires. Même si la charge électrique totale du Soleil restait constante ou diminuait, un effet puissant pourrait être produit sur la Terre dans le cas où celle-ci plongerait dans le faisceau cathodique d'un élément de la surface solaire, où il y aurait une augmentation tout à fait locale de rayonnement. Il faut, en outre, remarquer qu'un élément cathodique ne rayonne pas comme un élément simplement lumineux dans toutes les directions, mais dans un faisceau de rayons très peu divergents. Par conséquent, l'énergie provenant de l'élément rayonnant reste plus concentrée que dans le cas du rayonnement lumineux ordinaire. En même temps, selon cette manière de voir, on comprendrait mieux quelques anomalies apparentes dans les relations entre ces phénomènes solaires et les phénomènes terrestres. »

PHYSIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Étude de la voix parlée des phonographes.* Note de M. **Marage**, présentée par M. Marey.

« I. *Timbre.* — Chaque voyelle a un timbre particulier dû à un certain nombre d'harmoniques : I, U, OU sont formées par un seul, A par trois.

» Le timbre des voyelles parlées par un phonographe est changé, parce qu'il y a des harmoniques nouveaux; les uns, les plus nombreux et les plus variables, sont dus à l'embouchure devant laquelle on parle pour impressionner le cylindre, les autres sont dus à la lame vibrante.

» II. *Hauteur.* — Chaque voyelle est toujours accompagnée d'une note, sa vocable, qui varie dans des limites assez étroites; si l'on accélère ou si l'on ralentit trop le mouvement de rotation, la note produite s'éloigne de la vocable, et la voyelle est modifiée ou transformée complètement.

» III. *Intensité.* — L'intensité varie très peu avec l'emploi des résonateurs à forme plus ou moins conique; ces instruments doivent avoir une qualité négative, ne pas introduire de vibrations nouvelles.

» L'intensité du son augmente, dans une certaine limite, avec la surface de la lame vibrante; elle semble être proportionnelle à la pression du style sur la lame et sur le cylindre impressionné, qui doit être assez résistant. »

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur le traitement industriel de l'émeraude au four électrique.* Note de M. **P. Lebeau** (1), présentée par M. H. Moissan.

« Au début de nos recherches sur le glucinium, nous avons indiqué (2) deux traitements nouveaux de l'émeraude : l'un consistant en une modification de la méthode d'attaque des silicates par un mélange d'acide sulfurique et de fluorure de calcium; l'autre nécessitant l'emploi du four électrique et reposant sur ce fait que l'émeraude fortement chauffée perd de la silice et donne un silicate basique facilement attaquable par les acides. Nous avons observé depuis que l'on peut arriver à une réduction totale de

(1) Travail fait au laboratoire des Hautes-Études de M. Moissan à l'École supérieure de Pharmacie.

(2) P. Lebeau, *Sur le traitement de l'émeraude et la préparation de la glucine pure* (*Comptes rendus*, t. CXXI, p. 641).

l'émeraude au four électrique en prolongeant suffisamment la chauffe. Si l'on maintient ce minéral, placé dans un tube de charbon disposé dans le four électrique à tube de M. Moissan, pendant huit à dix minutes sous l'action calorifique d'un courant de 950 ampères sous 45 volts, la majeure partie de la silice distille et il reste dans la partie chauffée une masse fondue d'aspect métallique, constituée par un mélange de carbures d'aluminium et de glucinium, de siliciure de fer et de siliciure de carbone. Cette substance s'attaque par les acides étendus, en donnant une solution renfermant la glucine et l'alumine. En employant l'acide fluorhydrique, on obtient du premier coup une solution assez pure de fluorure de glucinium, l'aluminium restant à l'état de fluorure insoluble. Lorsque l'on additionne l'émeraude d'environ moitié de son poids de charbon, on arrive plus rapidement à une réduction totale; la silice s'élimine complètement, soit par volatilisation, soit par suite de la formation de siliciure de carbone, corps presque aussi inattaquable que le diamant. Ces conditions visiblement avantageuses nous ont conduit à tenter quelques expériences industrielles, portant sur 100^{kg} d'émeraude. Pour ces essais, M. Bullier a bien voulu mettre à notre disposition l'un de ses fours à carbure de calcium; nous l'en remercions vivement.

» 100^{kg} d'émeraude ont été pulvérisés et mélangés avec 50^{kg} de coke de bonne qualité. Le mélange, introduit dans un four à carbure de calcium, a été chauffé pendant une heure avec un courant de 1500 ampères. L'opération a dû être interrompue par suite d'un accident survenu à la machine dynamo-électrique actionnant le four. Le temps de chauffe ayant, d'ailleurs, paru suffisant, l'opération n'a pas été reprise. La substance formait deux couches : l'une supérieure était constituée par une masse fondue siliceuse, inattaquable par les acides, et présentant une composition variable suivant que l'échantillon analysé était prélevé à la partie externe ou dans la partie centrale de la masse. Nous n'avons dosé dans cette matière que la silice, l'alumine et la glucine. Voici les résultats obtenus :

	Partie externe.	Partie centrale.
Silice	58,21	53,82
Alumine	19,05	20,53
Glucine	12,43	13,92

» La couche inférieure, de plusieurs centimètres d'épaisseur, présentait nettement une cassure cristalline et avait à peu près la couleur et l'éclat du silicium cristallisé. La poussière cristalline obtenue par la pulvérisation

d'un fragment au mortier d'agate présentait dans les parties les plus ténues une certaine transparence, avec la coloration brune que l'on observe dans les lames minces de silicium graphitoïde. On observait, en outre, quelques débris de cristaux de siliciure de carbone.

» Nous avons fait l'analyse de ce produit et nous y avons recherché le silicium libre dont l'aspect même de la masse semblait indiquer l'existence en forte proportion.

» Nous avons isolé le silicium libre en traitant la substance pulvérisée par l'acide fluorhydrique puis par l'acide sulfurique. Le résidu lavé à l'eau était formé de silicium renfermant 1 pour 100 de siliciure de carbone.

» Certains échantillons renfermaient près de 80 pour 100 de silicium cristallisé.

» L'analyse d'un fragment fondu pris dans la masse a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Silicium	64,1	64,5
Fer	16,1	15,9
Cuivre	1,1	1,3 [1]
Aluminium	15,4	15,7
Glucinium	2,3	1,9
	99,0	99,3

» Si cet essai nous a fourni quelques faits intéressants concernant l'action de la chaleur et du charbon sur un silicate naturel et nous a conduit à envisager la possibilité d'une préparation industrielle du silicium, nous n'avons en revanche rien obtenu de net concernant l'extraction de la glucine. Afin de nous placer dans les meilleures conditions possibles et d'obtenir plus facilement un bain liquide, nous avons substitué au charbon un réducteur plus énergique, le carbure de calcium. M. Moissan vient de démontrer qu'un très grand nombre de substances oxygénées et notamment les oxydes métalliques sont facilement réduits par ce composé [2].

» On a mélangé environ 50^{kg} d'émeraude finement pulvérisée avec 50^{kg} de carbure de calcium également en poudre grossière. Le tout a été placé dans un four à carbure et chauffé une heure et demie avec un courant de 1500 ampères. La masse refroidie retirée du four était, en apparence,

---

[1] Le cuivre provenait des électrodes.

[2] H. Moissan, *Nouvelle méthode pour la préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes* (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 839).

assez homogène et bien fondue. Elle pesait $31^{kg},500$ et était accompagnée de $58^{kg},200$ de mélange encore pulvérulent n'ayant pas suffisamment subi l'action calorifique.

» La matière fondue présente une teinte gris verdâtre. Elle se délite lentement à l'air en donnant une poussière de même coloration dans laquelle on distingue facilement des cristaux de siliciure de carbone. Un fragment de cette même substance décompose l'eau un peu plus lentement que le carbure de calcium en donnant au début de l'acétylène pur. Après quelques jours, on constate dans le gaz dégagé la présence du méthane, provenant des carbures d'aluminium et de glucinium qui se sont formés au moment de la réduction. Quelques parties métalliques bien cristallisées sont disséminées dans la masse, elles sont formées par un siliciure double de fer et de cuivre.

» Après avoir essayé l'action des divers acides sur le produit brut résultant de l'action du carbure de calcium sur l'émeraude à haute température, nous avons choisi, de préférence, les procédés suivants :

» La matière concassée est abandonnée à l'air humide ; elle se délite et se pulvérise ainsi d'elle-même. Dans ce produit d'altération, le glucinium et l'aluminium sont sous forme d'oxydes hydratés ou de carbures non encore décomposés, c'est-à-dire facilement attaquables par les réactifs. Nous avons pu extraire une notable quantité de glucine par simple digestion de ce produit avec le carbonate d'ammonium en solution saturée, mais ce traitement exige un contact très prolongé. Nous avons préféré l'emploi de l'acide fluorhydrique ou de l'acide sulfurique qui permet d'extraire rapidement environ 90 à 95 pour 100 de la glucine contenue dans l'émeraude.

» Ces traitements exigent quelques précautions spéciales sur lesquelles nous ne pouvons insister ici; nous renvoyons au Mémoire qui sera publié ultérieurement. »

THERMOCHIMIE. — *Sur les quinonoximes.* Note de M. **Amand Valeur.**

« Les quinones peuvent fournir deux sortes d'oximes, les monoximes et les dioximes. Les premières s'obtiennent par deux voies bien différentes : par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les quinones en solution alcoolique ou encore en faisant réagir l'acide azoteux sur les phénols; les quinonoximes sont, en effet, identiques aux nitrosophénols. Il m'a semblé qu'il y avait quelque intérêt à étudier ces composés : d'abord, parce que

aucune oxime n'a fait jusqu'ici l'objet de déterminations thermochimiques, et aussi parce que ces composés sont isomériques avec les dérivés nitrés des carbures aromatiques.

» J'étudie dans cette Note les monoximes de la quinone ordinaire, de la thymoquinone et des napthoquinones.

» *Quinonoxime* (*nitrosophénol*) $C^6H^4\begin{cases}O\\AzOH\end{cases}$ ou $C^6H^4\begin{cases}OH\\AzO\end{cases}$.

» Après plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, ce corps a été obtenu pur, fusible à 121° en se décomposant.

» La combustion de 1gr a donné les nombres suivants :

$$5809^{cal},7,\quad 5823^{cal},6,\quad 5817^{cal},7;\quad \text{moyenne} = 5817^{cal},0;$$

soit, pour une molécule $C^6H^5AzO^2 = 123$:

		Cal
Chaleur de combustion	à volume constant........	715,5
	à pression constante......	715,4
Chaleur de formation à partir des éléments.........		+22,9

» *Thymoquinonoxime* (*nitrosothymol*)

$$\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}\Big\rangle C^6H^2\begin{cases}O\\AzOH\end{cases}\quad \text{ou}\quad \begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}\Big\rangle C^6H^2\begin{cases}OH\\AzO\end{cases}.$$

» Ce composé a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant. Il fondait à 167° en se décomposant.

» La combustion de 1gr dégage :

$$7459^{cal},2,\quad 7457^{cal},4,\quad 7446^{cal},3;\quad \text{moyenne} = 7454^{cal},3.$$

Ces nombres, rapportés à la molécule $C^{10}H^{13}AzO^2 = 179$, donnent :

		Cal
Chaleur de combustion	à volume constant.......	1334,3
	à pression constante.....	1335,3
Chaleur de formation..........................		+ 56,2

» *α-naphtoquinonoxime* (*α-nitroso-α-naphtol*) $C^{10}H^6\begin{cases}O\\AzOH\end{cases}$. — Cette oxime a été préparée en nitrosant à 0° l'α-naphol; il se forme ainsi deux dérivés nitrosés : l'α-nitroso-α-naphtol et le β-nitroso-α-naphtol qu'on sépare suivant la méthode indiquée par Ilinsky (*Ber.*, 17, 2590).

» Le composé ainsi obtenu, après cristallisation dans l'alcool, fondait à 184° en se décomposant. La combustion de 1gr de substance donne :

$$6746^{cal},5,\quad 6742^{cal},0,\quad 6738^{cal},1;\quad \text{soit } 6742^{cal},2 \text{ en moyenne};$$

soit, pour une molécule $C^{10}H^7AzO^2 = 173$:

		Cal
Chaleur de combustion	à volume constant.......	1166,4
	à pression constante.....	1166,5
Chaleur de formation		+ 18,0

» β-*naphtoquinonoxime* (β-*nitroso*-α-*naphtol*). — Ce composé a été purifié par dissolution dans la soude, reprécipitation par HCl et recristallisation dans l'alcool; il fond à 152° en se décomposant. Combustion rapportée à 1^{gr} :

$6762^{cal},2$, $6754^{cal},3$, $6770^{cal},3$; soit, en moyenne, $6762^{cal},2$;

soit, pour une molécule :

		Cal
Chaleur de combustion	à volume constant.......	1170,0
	à pression constante.....	1170,4
Chaleur de formation..........................		+ 14,4

» β-*naphtoquinonoxime* (α-*nitroso*-β-*naphtol*). — Ce dérivé s'obtient facilement en nitrosant le β-naphtol; il a été purifié comme le précédent (point de fusion : 107°-108°).

» Sa combustion a donné :

$6759^{cal},4$, $6763^{cal},2$, $6759^{cal},6$; soit, en moyenne, $6760^{cal},7$.

» Pour une molécule, on a :

		Cal
Chaleur de combustion	à volume constant.......	1169,6
	à pression constante.....	1169,7
Chaleur de formation		+ 14,8

» Les déterminations qui précèdent présentent un certain intérêt. Si l'on compare, en effet, les chaleurs de combustion de ces oximes avec celles des quinones correspondantes, on trouve une différence sensiblement constante et égale à 60^{Cal} environ. Ainsi l'on a pour les chaleurs de combustion :

	Cal	Cal
Quinone ordinaire.........	656,8	différence : 58,6
Quinonoxime	715,4	
Thymoquinone.............	1274,6	différence : 60,7
Thymoquinonoxime........	1335,3	
α-naphtoquinone...........	1103,7	différence : 62,8
oxime..................	1166,5	
β-naphtoquinone...........	1110,3	différence : 59,4
α-oxime................	1169,7	
β-naphtoquinone...........	1110,3	différence : 60,1
β-oxime................	1170,4	

» Ces nombres sont suffisamment concordants pour qu'on puisse con-

clure que le remplacement d'un atome d'oxygène quinonique par le résidu bivalent AzOH élève la chaleur de combustion de 60^{Cal} environ.

» Si l'on se place maintenant au point de vue de l'isomérie de ces oximes avec les dérivés nitrés des carbures, on constate une différence très notable dans les chaleurs de combustion de ces isomères. En effet, le nitrobenzène et le nitronaphtalène ont pour chaleurs de combustion respectivement $733^{Cal},2$ et $1191^{Cal},0$, nombres beaucoup plus élevés (de 20^{Cal} environ) que ceux qui représentent les chaleurs de combustion des quinonoximes correspondantes. La chaleur de formation de celles-ci, à partir des éléments, est donc notablement supérieure à celle des dérivés nitrés isomériques. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les produits de dédoublement de l'ouabaïne par hydrolyse.* Note de M. **Arnaud**, présentée par M. Friedel.

« Les acides étendus bouillants, chlorhydrique et sulfurique, hydrolysent complètement l'ouabaïne, mais avec une certaine lenteur; c'est ainsi qu'avec l'eau acidulée à 2 pour 100 de SO^4H^2 il faut encore chauffer pendant vingt-quatre heures pour que l'hydrolyse soit complète.

» Dès le début de l'expérience, le dédoublement se manifeste par le trouble du liquide qui devient laiteux et bientôt par le dépôt, qui augmente rapidement, d'une matière résineuse jaune foncé et fondue.

» J'ai déjà indiqué, dans une Note précédente [1], quelle était la nature des produits de l'hydrolyse de l'ouabaïne : d'une part, une matière résineuse insoluble et d'autre part un sucre réducteur, le rhamnose; mais, comme il a été émis des doutes sur la véritable nature de ce sucre dans un récent travail [2], je tiens à préciser mes déterminations et à donner quelques détails, notamment sur la résine, qu'une étude plus complète conduit à considérer comme un anhydride résineux plutôt que comme un produit de polymérisation.

» L'hydrolyse a été faite en général sur 20^{gr} d'ouabaïne hydratée cristallisée $C^{30}H^{46}O^{12},9H^2O$, dissoute dans douze fois son poids d'eau acidulée à 2 pour 100 de SO^4H^2, et le tout chauffé en vase scellé à 100° pendant quarante ou cinquante heures.

» Le liquide limpide, très peu coloré, séparé de la résine fondue, est neutralisé par la baryte. On effectue le dosage du sucre réducteur sur une

---

(1) Arnaud, *Comptes rendus,* t. CXXVI, p. 346; 1898.
(2) Feist, *B. der d. ch. G.*, t. XXX, p. 534; 1898.

partie du liquide au moyen de la liqueur de Fehling, et, par comparaison, avec une solution type de rhamnose pur, en suivant les indications si précises de Soxhlet pour ces sortes de titrages. Les dosages ont toujours été très concordants, pourvu que le temps de chauffage ait été suffisant pour l'hydrolyse. On a trouvé de 21,10 à 21,80 pour 100 de rhamnose anhydre $C^6H^{12}O^5$ rapporté à l'ouabaïne hydratée (soit en moyenne 27,50 pour 100 de l'ouabaïne anhydre).

» La quantité de résine recueillie varie un peu suivant les expériences, d'abord parce qu'il est difficile de l'obtenir parfaitement sèche sans l'altérer par oxydation, et ensuite parce que environ 2 pour 100 de cette matière reste en dissolution dans le liquide d'hydrolyse et s'y maintient grâce à la baryte employée pour la neutralisation. Les quantités trouvées varient de 47,5 à 49 pour 100 de l'ouabaïne hydratée (soit en moyenne 60 à 61 pour 100 de l'ouabaïne anhydre).

» L'identification du sucre réducteur avec le rhamnose a été établie par les déterminations suivantes : la plus grande partie du liquide hydrolytique a été évaporée dans le vide à l'état d'extrait sec, dont le poids correspond à peu près à celui du rhamnose indiqué par le titrage. On a trouvé, en moyenne, 26,14 pour 100 [1]; s'il n'y avait que du rhamnose, on aurait trouvé 23,94 pour 100, évalué en $C^6H^{12}O^5, H^2O$; l'excédent de poids provient de la résine plus ou moins oxydée et primitivement solubilisée par la baryte; de fait on trouve 0,6 pour 100 de Ba dans l'extrait sec.

» En reprenant par l'eau cet extrait sec, on obtient assez facilement la cristallisation de la presque totalité du rhamnose, les $\frac{8}{10}$ environ, souvent en cristaux volumineux et très nets. Les constantes cristallographiques en ont été obligeamment déterminées par M. Wyrouboff.

» Les cristaux sont clinorhombiques, quasi quadratiques; on a, en effet, les faces $p(001)$, $h^1(100)$, $m(110)$, $a^1(\bar{1}01)$ et $e^1(011)$ avec les angles $ph^1(001\,100)$ 94°40′, $mm(\bar{1}10\,110)$ 90°40′, $e^1e^1(0\bar{1}1\,011)$ 100°24′, $a^1h^1(\bar{1}01\,\bar{1}00)$ 127°. Il y a deux clivages faciles h^1 et a^1.

» Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie, et la bissectrice aiguë négative fait, avec l'axe vertical, un angle d'environ 82° dans l'angle aigu γ, $2E = 96°24'$. Dispersion faible $\rho > \upsilon$.

» L'identification de la substance n'est donc pas douteuse, car ce sont bien là, à quelques minutes près, les constantes cristallographiques données par M. Vrba [*Sitzb. der Wien. Ac.*, 80 (I), p. 7] pour l'isodulcite (ou rhamnose hydraté). La forme des cristaux est, d'ailleurs, identiquement la même et présente les divers types signalés par M. Vrba. »

---

(1) Trouvé : 24,96; 26,65; 26,75; 26,20 pour 100.

» Les propriétés chimiques et les constantes physiques de ce rhamnose sont identiques à celles du rhamnose pur : point de fusion, 92°-93°; eau de cristallisation, 10,2 pour 100, éliminée à 100°; pouvoir rotatoire $(\alpha)D = +8°,75$ [$(\alpha)d = +1°3'$ pour $l = 0^m,20$; $p = 0,9$; $v = 15^{cc}$; $t = +17°$]. D'après Tollens, pour le rhamnose, $(\alpha)D = +8°,60$ à 17°. L'osazone possède l'apparence cristalline, le point de fusion et la solubilité dans l'acétone, de la rhamnosazone pure.

» La résine, qui constitue le principal produit de dédoublement de l'ouabaïne [1], n'a pu être obtenue cristallisée; elle se dissout facilement, surtout à chaud, dans l'alcool concentré, dans l'alcool méthylique, dans l'éther et dans les lessives alcalines. Elle se déshydrate difficilement, et, pour l'obtenir anhydre, il faut la chauffer au-dessus de son point de fusion 130°-135° et à l'abri de l'air; car, à chaud, elle s'oxyde rapidement.

» Desséchée dans un courant de gaz CO^2 sec, à 135°, elle présente la composition élémentaire suivante :

	Trouvé en moyenne.	Calculé pour $C^{24}H^{28}O^4$.
Carbone	75,88	75,79
Hydrogène	7,36	7,37
Oxygène	16,76	16,84
	100,00	100,00

» La même résine, séchée à l'air à 135°, est un produit oxydé présentant la composition :

Carbone	71,50	71,82
Hydrogène	6,83	7,00
Oxygène	21,67	21,18
	100,00	100,00

» Le dédoublement de l'ouabaïne doit donc s'interpréter ainsi :

$$C^{30}H^{46}O^{12} + H^2O = C^6H^{12}O^5 + C^{24}H^{36}O^8.$$

» Mais le corps $C^{24}H^{36}O^8$ ne peut être obtenu sous un poids constant que complètement déshydraté avec une perte de 4 molécules d'eau :

$$C^{24}H^{36}O^8 - 4H^2O = C^{24}H^{28}O^4.$$

---

[1] Il ne se produit, pendant l'hydrolyse, ni alcool, ni acide volatil, ainsi que cela a été constaté avec soin.

» Les proportions trouvées des différents corps de dédoublement s'accordent parfaitement avec l'équation ci-dessus :

	Trouvé.	Calculé.
Rhamnose anhydre.........	27,20	27,42
Résine anhydre............	60 à 61	63,54

» A cette quantité de résine recueillie directement il faut ajouter environ 2 pour 100 de cette matière restée en dissolution et qui s'altère pendant les manipulations.

» L'hydrolyse effectuée à froid donne des produits résineux différents que nous étudierons ultérieurement. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action chlorurante du chlorure ferrique dans la série aromatique.* Note de M. V. **Thomas** [1], présentée par M. Friedel.

« Beaucoup de chimistes se sont occupés de l'action exercée par le perchlorure de fer sur les composés aromatiques. De nombreuses synthèses, réalisées d'après la belle méthode de MM. Friedel et Crafts, ont été tentées en substituant au chlorure d'aluminium le composé correspondant du fer, et ces tentatives ont, pour la plupart, été couronnées de succès.

» Mais l'existence de deux séries de composés bien définis du fer (protosels et persels) communique à ce métal une allure particulière et permet à certains de ses composés, au chlorure par exemple, quelques réactions dont on ne saurait trouver d'analogie avec l'aluminium. Parmi ces réactions, une paraît tout à fait générale, qui cependant a passé inaperçue jusqu'à ce jour, c'est la facilité avec laquelle le chlorure ferrique abandonne une partie de son chlore lorsqu'on le met en présence des carbures aromatiques.

» La chloruration du benzène au moyen d'un courant de chlore, en présence d'une petite quantité de corps appropriés tels que iode et chlorures métalliques, a été l'objet de nombreux travaux, devenus aujourd'hui classiques. M. Page, en particulier, a consacré un long article à ce sujet dans les *Annales de Liebig* [2].

» D'expériences mentionnées dans ce Mémoire il semble ressortir nettement que le rôle du chlorure ferrique lors de la chloruration du benzène

[1] Travail fait au laboratoire de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences.

[2] *A.*, t. 225, p. 200.

par un courant de chlore, est analogue au rôle joué dans des circonstances analogues par le chlorure d'aluminium.

» En chauffant en tube scellé du chlorure ferrique avec de la benzine, M. Page n'a pu, en effet, opérer la réduction du chlorure ferrique et a dû par suite, pour expliquer les phénomènes, rejeter l'hypothèse par laquelle on explique la chloruration du benzène en présence des chlorures d'antimoine, de molybdène, etc.

» Cette réduction du chlorure ferrique par le benzène ne saurait cependant être mise en doute. Elle commence dès la température ordinaire. Si, à froid, la mise en liberté d'acide chlorhydrique est très faible, la réduction est beaucoup plus rapide dès que l'on élève la température, et à 80°, à l'ébullition du benzène, la réaction est extrêmement énergique. En même temps que le benzène est attaqué, la masse charbonne abondamment. Si, lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on épuise le résidu par le benzène bouillant et qu'on distille, on peut constater qu'il passe, entre 130° et 134°, un liquide incolore qui n'est autre que le monochlorobenzène.

» Là ne s'arrête pas l'action chlorurante du chlorure ferrique. En opérant sur le chlorure de phényle comme sur le benzène, on observe les mêmes phénomènes, et le résultat de l'opération est du dichlorobenzène. Toutefois, l'action du chlorure ferrique sur le chlorure de phényle ne donne pas naissance à un dépôt de charbon, ce qui améliore sensiblement les rendements. En prenant comme point de départ les benzènes plus ou moins chlorés (mono, di, tri, etc.), on peut obtenir toute la série des chlorobenzènes jusqu'à l'hexachlorure. Le Tableau suivant indiquera quels sont les composés que j'ai pu caractériser. D'autres, isomères, peuvent sans doute prendre naissance, mais ils se forment en quantité si petite que je ne suis pas arrivé à les séparer.

	Point de fusion		Point d'ébullition		Poids moléculaire	
	trouvé.	Théorie.	trouvé.	Théorie.	trouvé.	calculé.
C^6H^6	»	»	»	»	»	»
C^6H^5Cl	»	»	131°-133°	132°	110°	112°,5
$C^6H^4Cl^2$-1.4	sub. 53°	sub. 53°	172°	172	150	147
$C^6H^3Cl^3$-1.2.4	15°	13°-16°	212	213	185	181,5
$C^6H^2Cl^4$-1.2.4.5	138	138	246	246	210	216
C^6HCl^5	86	86	277	277	254	250,5
C^6Cl^6	226	226	326	326	280	285

» Un quelconque de ces composés peut s'obtenir par l'action du chlo-

rure ferrique sur un des chlorobenzènes situés au-dessus de lui dans la série. En général, il se forme non pas un seul composé, mais plusieurs. Ainsi le dichlorobenzène donne naissance à des benzènes tri et tétrachlorés, même lorsque le dichlorobenzène est en excès. Avec un excès de chlorure ferrique, il est bien évident qu'on peut obtenir jusqu'à l'hexachlorobenzène, quel que soit le point de départ.

» Un cas où ce procédé de chloruration paraît devoir donner des résultats intéressants est celui de l'attaque des dérivés bromés du benzène par le chlorure ferrique. Je veux ici seulement indiquer les résultats obtenus avec le bromure de phényle, me réservant de revenir sur ce sujet dans une prochaine Note.

» Si, sur du bromure de phényle, on fait réagir le chlorure de fer Fe^2Cl^6 en proportions convenables (poids égaux des deux corps) on observe, à température peu élevée, un dégagement très régulier d'acide chlorhydrique. La réaction terminée, en épuisant le résidu par du benzène bouillant et soumettant celui-ci à la distillation, on recueille, vers 195°, un produit liquide cristallisant par refroidissement et qui, purifié convenablement par des cristallisations dans l'éther, a donné comme grandeur moléculaire 189. Son point de fusion est 67°, son point d'ébullition 196°. Comme l'analyse a montré qu'il contenait un atome de brome pour un atome de chlore, ce composé correspond, par suite, à la formule C^6H^4ClBr et représente le dérivé para déjà signalé par Kriess et Körner. Il est vraisemblable que, en substituant au bromure de phényle d'autres dérivés bromés, on obtiendrait toute une série de chlorobromures, qui ne sont en général que peu ou pas connus.

» *Chloruration dans la série du toluène.* — Comme le benzène, comme la plupart des carbures que j'ai essayés, le toluène se chlore facilement par l'action du chlorure ferrique. On arrive, en opérant comme avec le benzène, à séparer par distillation un liquide bouillant entre 156°-161°, correspondant à la formule brute $C^6H^4\langle{}^{CH^3}_{Cl}$ et qui représente peut-être un mélange des trois isomères, ceux-ci offrant les points d'ébullition suivants :

$C^6H^4\langle{}^{CH^3_1}_{Cl_2}$	157°
$C^6H^4\langle{}^{CH^3_1}_{Cl_3}$	156
$C^6H^4\langle{}^{CH^3_1}_{Cl_4}$	160,5

» Celui-ci est susceptible de se chlorer à son tour pour donner naissance à des produits plus riches en chlore.

» Je veux seulement attirer ici l'attention sur ce fait, que la chloruration porte sur le noyau benzénique et non sur le groupe gras. Il ne se forme pas de chlorure de benzyle dans l'attaque du toluène, et, si l'on cherche, à l'aide du chlorure ferrique, à chlorer ce chlorure de benzyle, le chlorure métallique perd de suite son rôle chlorurant pour réagir à la façon du chlorure d'aluminium. Dès la température ordinaire, en effet, il se produit, en même temps qu'un dégagement violent d'acide chlorhydrique, une substance résineuse, plus ou moins noirâtre, analogue à la résine obtenue par M. Friedel dans la réaction du chlorure d'aluminium sur le chlorure C^6H^5, CH^2Cl et correspondant à la formule brute $(C^6H^5.CH^2)^x$. Elle s'en éloigne cependant par sa solubilité dans le benzène. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les diéthers phosphoriques.* Note de M. J. CAVALIER [1], présentée par M. Troost.

« J'ai étudié la nature de la fonction acide des diéthers de l'acide phosphorique PO^4R^2H; R désignant l'un des trois radicaux, méthyle, éthyle et allyle.

» J'ai indiqué précédemment [2] la préparation et l'action sur les réactifs colorés de l'acide diallylphosphorique $PO^4(C^3H^5)^2H$.

» L'acide diméthylphosphorique $PO^4(CH^3)^2H$ et l'acide diéthylphosphorique $PO^4(C^2H^5)^2H$ ont été obtenus en même temps que les acides monoalcooliques dans l'action de l'anhydride phosphorique sur l'alcool correspondant. Leur sel de baryum est très soluble et cristallise difficilement; on le transforme en sel de plomb, facile à purifier par cristallisation. Celui-ci, traité par H^2S, donne l'acide en solution qu'il faut éviter de chauffer.

» Les dissolutions de ces trois corps sont acides au méthylorange et, par suite, à la phtaléine. La neutralité est obtenue en même temps pour ces deux réactifs colorés par l'addition d'une molécule de soude ou de potasse.

» Les virages sont nets et permettent le titrage avec l'un quelconque des deux réactifs; on peut employer la baryte ou la soude.

---

(1) Travail fait à la Faculté des Sciences de Rennes.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 91; 1897.

» Vis-à-vis des réactifs colorés, les acides PO^4R^2H se comportent donc comme des acides forts. Il en est de même au point de vue calorimétrique.

» En employant les concentrations habituelles pour les acides et les bases, les chaleurs de neutralisation en solution sont les suivantes :

	$PO^4(CH^3)^2H$.	$PO^4(C^2H^5)^2H$.	$PO^4(C^3H^5)^2H$ (¹).
	Cal	Cal	Cal
NaOH....................	15,58	16,35	15,12
KOH....................		16,57	
$\frac{1}{2}$ Ba(OH)²................	15,91	16,76	15,58

» Ces nombres sont voisins de ceux donnés par l'addition de la première molécule de base à une molécule d'acide monoalcoolique PO^4RH^2; ils sont nettement supérieurs à ceux donnés par la deuxième molécule de base sur ce même acide.

» J'ai montré que, lorsqu'on passe de l'acide phosphorique PO^4H^3 à son monoéther PO^4RH^2, c'est l'acidité la plus faible qui disparaît.

» Les résultats précédents montrent qu'il en est encore ainsi lorsque l'on introduit dans la molécule un nouveau radical R, lorsque l'on passe de PO^4RH^2 à l'acide dialcoolique PO^4R^2H. La fonction acide qui persiste est comparable à la plus énergique des fonctions acides de l'acide monoalcoolique et de l'acide phosphorique.

» L'acide glycérophosphorique se comporte comme l'acide monoéthylphosphorique; il est très probable que l'acide diglycérophosphorique se comportera comme les trois diéthers précédents. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les phosphoglycérates acides.* Note de MM. **Adrian** et **Trillat**, présentée par M. Arm. Gautier.

« Les phosphoglycérates acides, dont la constitution et les propriétés n'ont pas encore été étudiées, peuvent être préparés à l'état pur de deux manières :

» 1° En décomposant les sels neutres correspondants par l'acide sulfu-

---

(¹) La concentration de l'acide diallylphosphorique était moitié de la concentration habituelle [soit $PO^4(C^3H^5)^2H = 4^{lit}$], ce qui a probablement pour effet de diminuer un peu les chaleurs de neutralisation.

rique en quantité théorique, en présence de l'hélianthine comme indicateur :

$$(1)\qquad \begin{array}{l} \quad\diagup\mathrm{OC^3H^5(OH)^2} \\ \mathrm{PhO-O}\diagdown_{\mathrm{Ba}} \\ \quad\diagdown\mathrm{O}\diagup \end{array} + \mathrm{H^2SO^4} = \begin{array}{lcr} \quad\diagup\mathrm{OC^3H^5(OH)^2} & \mathrm{(OH)^2C^3H^5O}\diagdown & \\ \mathrm{PhO-OH} & & \mathrm{OH-PhO} \\ \quad\diagdown\mathrm{O}\text{————} & \mathrm{Ba} & \text{————}\mathrm{O}\diagup \end{array} + \mathrm{BaSO^4};$$

» 2° Par double décomposition entre le sel acide de baryum et un sulfate soluble :

$$(2)\qquad \left[\begin{array}{l} \quad\diagup\mathrm{OC^3H^5(OH)^2} \\ \mathrm{PhO-OH} \\ \quad\diagdown\mathrm{O} \end{array}\right]^2 \mathrm{Ba} + \mathrm{SO^4Mg} = \left[\begin{array}{l} \quad\diagup\mathrm{OC^3H^5(OH)^2} \\ \mathrm{PhO-OH} \\ \quad\diagdown\mathrm{O} \end{array}\right]^2 \mathrm{Mg} + \mathrm{BaSO^4}.$$

» Voici, à titre d'exemple, la description de la préparation des phosphoglycérates acides de baryum et de zinc.

» *Phosphoglycérate acide de baryum.* — On dissout 15^{gr} de sel neutre de baryum dans 1^{lit} d'eau froide et l'on ajoute quelques gouttes d'une solution d'hélianthine. On laisse couler dans le liquide, en ayant soin d'agiter, la quantité théorique d'acide sulfurique normal : la limite de la réaction est indiquée par le virage de l'indicateur. A ce moment, on ajoute une petite quantité d'alumine fraîchement précipitée et l'on chauffe cinq à dix minutes à l'ébullition pour agglomérer le sulfate de baryte. On filtre et l'on précipite le liquide clair refroidi par 4^{lit} d'alcool à 95°. On obtient une masse gélatineuse que l'on redissout dans une très petite quantité d'eau et qui est de nouveau précipitée par l'alcool. Le produit est finalement séché à 120°.

» *Phosphoglycérate acide de zinc.* — On dissout 15^{gr} de sel neutre de baryum dans 500^{cc} d'eau froide, puis on ajoute la quantité nécessaire d'acide sulfurique pour provoquer le virage de l'hélianthine. On additionne le liquide de la quantité théorique de sulfate de zinc, d'après la seconde équation ci-dessus. Le sulfate de zinc est dissous dans de l'eau froide et ajouté goutte à goutte : on continue jusqu'à ce qu'une prise d'essai, après ébullition et filtrage, commence à précipiter par le chlorure de baryum. On termine comme dans l'opération précédente.

» L'analyse de quelques phosphoglycérates acides a donné les résultats suivants :

» *Sel acide de baryum* $\left[\begin{array}{l} \quad\diagup\mathrm{OC^3H^5(OH)^2} \\ \mathrm{PhO-OH} \\ \quad\diagdown\mathrm{O} \end{array}\right]^2 \mathrm{Ba}.$

	Calculé.	Trouvé.
Ph^2O^5	28,6	29,01
Ba	29,6	28,81

» *Sel acide de zinc* $\left[\text{PhO} \begin{matrix} \diagup \text{OC}^3\text{H}^5(\text{OH})^2 \\ -\text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \right]^2 \text{Zn}.$

	Calculé.	Trouvé.
Ph^2O^5	34,9	34,20
Zn	15,9	16,70

» Nous avons préparé d'une manière analogue les phosphoglycérates acides de chaux, de magnésie, de cuivre, de strontiane, etc. Ils sont anhydres à 120°.

» Les phosphoglycérates de soude et de potasse retiennent de l'humidité, qu'il est impossible d'enlever.

» *Propriétés des phosphoglycérates acides.* — Les phosphoglycérates acides se distinguent immédiatement des sels neutres par leur grande solubilité dans l'eau. C'est ainsi que le phosphoglycérate acide de baryum est soluble dans la proportion de 40 pour 100. Contrairement aux sels neutres, les sels acides sont difficilement précipitables de leurs solutions par l'alcool, qui, à 50°, en dissout encore de notables proportions. Le précipité obtenu par l'alcool a l'apparence d'une masse gélatineuse transparente. Les solutions aqueuses des phosphoglycérates acides sont moins facilement précipitables par la chaleur que dans le cas des glycérophosphates neutres. Ils ne cristallisent pas : desséchés dans le vide, ils se présentent sous forme d'une masse vitreuse blanche (bleue dans le cas du sel de cuivre) qui ne s'altère pas à 100°. Par contre, leurs solutions aqueuses sont décomposables à l'ébullition : il se forme de l'acide phosphorique libre et de la glycérine d'après la réaction

$$(3)\quad \text{PhO} \begin{matrix} \diagup \text{OC}^3\text{H}^5(\text{OH})^2 \\ -\text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \text{———M}''\text{———} \begin{matrix} (\text{OH})^2\text{C}^3\text{H}^5\text{O} \diagdown \\ \text{HO}-\text{PhO} \\ \text{O} \diagup \end{matrix} + \text{H}^2\text{O} = \text{PhO} \begin{matrix} \diagup \text{OC}^3\text{H}^5(\text{OH})^2 \\ -\text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{matrix} \text{M}'' + \text{PhO}^4\text{H}^3 + \text{C}^3\text{H}^5(\text{OH})^3.$$

» Selon que les sels acides sont en présence d'un sel neutre ou d'une base, ils se comportent différemment : avec un sel neutre soluble, on obtient le sel acide correspondant selon l'équation déjà donnée; avec une base, au contraire, il se forme un phosphoglycérate neutre d'après l'équation

$$(4)\quad \left[\text{PhO} \begin{matrix} \diagup \text{OC}^3\text{H}^5(\text{OH})^2 \\ -\text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \right]^2 \text{M}'' + 2\text{KOH} = \text{PhO} \begin{matrix} \diagup \text{OC}^3\text{H}^5(\text{OH})^2 \\ -\text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{matrix} \text{M}'' + \text{PhO} \begin{matrix} \diagup \text{OC}^3\text{H}^5(\text{OH})^2 \\ -\text{OK} \\ \diagdown \text{OK} \end{matrix} + \text{H}^2\text{O}.$$

» *Dosage.* — Les phosphoglycérates acides peuvent être dosés d'une

manière analogue à celle que nous avons indiquée pour les sels neutres dans notre étude sur les glycérophosphates ([1]). 1^{gr} de sel acide est dissous dans 100^{cc} d'eau distillée : on dose l'acidité au moyen d'une solution normale de potasse en se servant de l'hélianthine ou de la phtaléine comme indicateur. L'équation (4) permet de calculer la richesse de la solution.

» *Phosphoglycérates organiques.* — Nous avons déjà montré que l'acide phosphoglycérique est un produit peu stable, régénérant, par simple concentration dans le vide, son acide phosphorique ([2]).

» D'après la formule (4) développée ci-dessus, on voit que l'on peut employer les phosphoglycérates acides au lieu de l'acide phosphoglycérique pour la préparation des sels neutres organiques. Il suffit, pour arriver à ce résultat, d'agiter la solution aqueuse d'un phosphoglycérate acide avec la solution éthérée de la base organique jusqu'à neutralisation de l'acidité. Cette méthode nous a permis d'obtenir les dérivés de la pyridine, de l'aniline, de la phénylhydrazine, de la quinine et de la cocaïne. Nous donnerons ultérieurement la composition et les propriétés de ces sels organiques. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la saccharification de l'amidon par l'amylase du malt.* Note de M. **Henri Pottevin.**

« La théorie actuelle de la saccharification, qui explique la transformation de l'amidon en dextrine et maltose par une série d'hydratations et de dédoublements successifs, est en contradiction avec des expériences de Brown et Héron qui ont trouvé, pour toutes les dextrines, des poids moléculaires égaux, même composition centésimale, même pouvoir rotatoire, même pouvoir réducteur, qui est nul. Leurs caractères différentiels pourraient s'expliquer, d'après M. Duclaux, par des différences d'état physique.

» J'ai recueilli un certain nombre de faits qui semblent confirmer cette explication.

» Si l'on maintient de l'extrait de malt à 79°-80°, son pouvoir diastasique s'affaiblit peu à peu et, au bout de quinze à vingt minutes, il a perdu la propriété de donner du maltose, tout en conservant celle de liquéfier rapidement l'empois et d'amener, par une action prolongée, la majeure partie de l'amidon à l'état de dextrine; on peut, en employant la diastase ainsi chauffée, obtenir, à toute température, la transformation de l'amidon en dextrine sans qu'il se produise en même temps de sucre réducteur.

([1]) *Journal de Pharmacie et de Chimie,* nos 10 et 11, 1897.
([2]) *Ibid.,* n° 5, 1898.

» Je me suis servi pour mes expériences d'empois préparé en gélifiant 10^{gr} de fécule dans 1^{lit} d'eau. La fécule était précipitée dans l'eau, préalablement portée à 90°; la masse, maintenue à 90° pendant une demi-heure, était ensuite chauffée, pendant un temps égal à 120°, à l'autoclave; l'empois ainsi obtenu est légèrement opalescent, mais suffisamment limpide pour être observé sans peine au polarimètre dans un tube de $0^m,2$.

» 2^{lit} d'un tel empois, donnant pour la lumière jaune une rotation $2D = 3°38'$, ont reçu 30^{cc} d'extrait de malt chauffé; le mélange a été abandonné douze heures à la température de 60°, refroidi, filtré, ramené au volume primitif; la rotation observée, abstraction faite de la correction due à l'extrait de malt, a été $2D = 3°38'$. Le pouvoir rotatoire de la substance en suspension dans l'eau n'a pas changé : il n'y a donc pas eu production de maltose.

» Le poids de substance dissoute, évalué d'après la densité et en adoptant le diviseur 3,86, conduit à un pouvoir rotatoire $\alpha_j = 197°,6$.

» *Action de l'iode.* — L'empois et le liquide obtenu en le traitant par la diastase chauffée, et arrêtant l'opération dès que la masse est fluidifiée (liq. B), donnent avec l'iode une coloration bleu pur, quelle que soit la dilution; quand l'iode est ajouté en excès, la teinte se fonce mais en restant toujours dans le bleu, sans mélange de violet ni de rouge.

» Avec le liquide résultant de l'action prolongée de la diastase chauffée, tel que nous l'avons obtenu précédemment (liq. A), une petite quantité d'iode donne un bleu violacé qui, par un excès de réactif, passe au rouge brun; le changement de teinte est plus facile à saisir si l'on opère sur le liquide dilué au $\frac{1}{10}$.

» Le chlorure de sodium, à la dose de 1 pour 100 dans l'empois ou le liquide B iodés, précipite le composé bleu; ajouté même en excès dans le liquide A iodé, il ne détermine aucune précipitation.

» *Précipitation par l'alcool.* — Dans le liquide B, l'alcool, quand il est arrivé au titre de 50 pour 100, précipite la totalité de la matière primitivement dissoute; avec le liquide A, la précipitation n'est complète que pour 80 pour 100 d'alcool.

» Le liquide A, concentré jusques à contenir 10 pour 100 de matière dissoute, est additionné d'alcool; quand le mélange en contient 63 pour 100, on sépare par filtration le précipité formé (a). Au liquide filtré, on ajoute de nouvel alcool; quand la teneur atteint 70 pour 100, on sépare un second précipité (b).

» Les précipités a et b sont dissous dans l'eau, la liqueur mère est concentrée pour chasser l'alcool (c). Les solutions a et b ne contiennent pas de sucre, c en contient une certaine quantité qui représente exactement celle apportée par l'extrait de malt.

» Les poids de matière dissoute provenant de l'amidon sont respectivement :

	gr
Dans la liqueur a	10,6
» b	2,7
» c	2,9

» 10^{cc} de chacune de ces trois solutions diluées à 1 pour 100 sont essayés à l'iode; ils donnent :

a, bleu par très peu d'iode, violet brun par un excès;

b, par des doses croissantes d'iode, une teinte d'abord rouge clair, puis rouge brun foncé.

c, la même teinte que l'iode ajouté en quantité égale dans l'eau pure.

» Nous avons donc obtenu la production d'érythrodextrines et d'achroodextrines, sans qu'il y ait eu formation simultanée de maltose.

» 50^{cc} de chacune des solutions *a*, *b*, *c* ramenées à 3 pour 100 de matière dissoute ont été traités pendant quatre heures à 63° par 2^{cc} d'extrait de malt (non chauffé). Les quantités de maltose formées pour 100 de dextrine mise en œuvre ont été :

a	71
b	82
c	95

» Il résulte de là que les portions de l'empois qui se transforment le plus facilement en dextrine sont aussi celles qui donnent le plus facilement du maltose. L'expérience suivante montre qu'elles correspondent aux parties de l'amidon qui se laissent le plus facilement dissoudre lorsqu'on fait agir la diastase sur les granules non gélatinisés.

» L'amidon de froment, traité à 63° par l'extrait de malt, est partiellement dissous; en décantant plusieurs fois le liquide et procédant à de nouvelles digestions, on peut arriver à un résidu qui représente seulement 8 à 10 pour 100 de l'amidon primitif et qui est formé, comme on sait, de ses couches extérieures.

» Deux empois préparés, l'un avec l'amidon entier, l'autre avec la même quantité d'amidon résiduel, et traités dans des conditions identiques par la diastase, ont donné :

	Maltose pour 100 de matière dissoute.
Amidon entier	75
Amidon résiduel (10 pour 100 de l'amidon primitif)	44

» Les conclusions qui me paraissent se dégager de ces expériences sont :

» 1° La transformation de l'amidon en maltose est le résultat de deux opérations distinctes : l'amidon donne d'abord de la dextrine qui donne à son tour du maltose.

» 2° Il n'existe entre les diverses dextrines que des différences d'état physique.

» 3° La gélatinisation atténue les différences qui existent naturellement entre les diverses parties du granule d'amidon, mais ne les fait pas dispa-

raître : les portions les plus fortement agrégées du granule donnent un empois plus difficile à dextriniser et une dextrine plus difficile à convertir en maltose.

» Quand on traite l'empois par la diastase, les transformations marchent avec une inégale rapidité pour les diverses parties de la masse; certaines sont à l'état de maltose alors que d'autres sont encore à l'état de dextrine, d'autres même sont à peu près intactes : ces notions rendent compte des principales particularités de la saccharification, sans qu'il soit nécessaire de recourir aux explications compliquées données jusqu'ici à ce phénomène. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Pigments hépatiques chez les Vertébrés*. Note de MM. **A. Dastre** et **N. Floresco**, présentée par M. Arm. Gautier.

« Le foie offre chez tous les animaux le caractère d'être coloré. Chez les Vertébrés, les Mollusques et les Crustacés, c'est-à-dire partout où il constitue un organe bien délimité, il est coloré de la même façon, du jaune au brun ou du vert au brun. Chez les Vertébrés, les substances qui colorent le tissu du foie (*pigments hépatiques*) sont tout à fait distinctes de celles qui colorent la bile, sécrétion de l'organe (pigments biliaires). Il n'en est pas de même chez les Invertébrés, ainsi que nous le verrons.

» La couleur du foie en place résulte du mélange de la teinte propre du tissu hépatique avec la teinte du sang qui l'imprègne abondamment. On se débarrasse de cet élément étranger en lavant le foie par une injection de solution physiologique (NaCl, 7-9 pour 1000 d'eau) poussée par les vaisseaux. L'organe prend alors une teinte fauve.

» Celle-ci est due à des pigments qui se répartissent en deux catégories que l'on distingue de prime abord par leur solubilité, à savoir : A, les *pigments aqueux,* dont le principal est la *ferrine;* B, le *pigment chloroformique*.

» Ces corps ne peuvent être obtenus directement; le tissu hépatique frais, même très divisé, abandonne peu de chose à l'eau pure et moins encore à l'alcool ou au chloroforme. Il faut donc user d'artifice.

» L'artifice auquel nous avons eu recours, pour libérer les matières colorantes du contenu cellulaire où elles sont incorporées, consiste à soumettre le tissu du foie à la digestion papaïnique en milieu neutre; on solubilise ainsi les albuminoïdes cellulaires avec le minimum d'altération.

» Comme résultat, on obtient une *liqueur jaune rouge* et un *dépôt insoluble, gris cendré,* qui, séparé et desséché à l'air, devient brun rouge et fournit avec le chloroforme une liqueur jaune rouge.

» On a ainsi deux pigments. Ils sont distincts : le pigment aqueux, en effet, est insoluble dans l'alcool et le chloroforme; le pigment chloroformique évaporé est insoluble dans l'eau. De plus, l'un et l'autre sont alors sinon à l'état même où ils existent dans le foie, au moins dans un état très voisin. En ce qui concerne le pigment chloroformique, on obtient, en effet, un produit identique en variant le procédé de préparation, c'est-à-dire en traitant par le chloroforme soit la poudre de foie séché, soit le résidu de la digestion papaïnique, soit le résidu de la digestion gastrique. Pour le pigment aqueux, on obtient un produit très voisin de celui de la digestion papaïnique, par macération dans l'eau, très légèrement alcalinisée, de la poudre de foie séché. Ces produits, très voisins l'un de l'autre, le sont évidemment du pigment hépatique naturel.

» A. On peut s'assurer, en comparant les résultats de la digestion papaïnique, de la digestion gastrique et de la macération alcaline du tissu du foie, que le pigment aqueux est un mélange de deux parties : une partie principale, constituée par un composé ferrugineux nouveau que nous appelons *ferrine,* et une partie accessoire formée de *nucléo-albuminoïdes ferrugineux* connus.

» Ces pigments sont solubles dans l'eau légèrement alcalinisée par le carbonate de soude, et dans la liqueur neutre de la digestion papaïnique. Ils sont insolubles dans l'alcool et le chloroforme. Leur couleur varie dans la gamme du jaune au rouge, suivant la concentration. Ils sont retenus par le charbon animal sur lequel on les filtre.

» Ils sont toujours ferrugineux. L'analyse nous a montré qu'ils contiennent à peu près tout le fer du foie.

» La *ferrine* s'obtient intégralement par la digestion papaïnique du foie frais. C'est un composé organo-métallique très voisin de la *ferratine* de Marfori et Schmiedeberg, mais s'en distinguant en ce que le fer y est moins dissimulé que dans celle-ci. Les réactions avec le ferrocyanure de potassium et le sulfhydrate d'ammoniaque sont plus rapides à s'y produire. La ferrine est une combinaison encore plus voisine que la ferratine de la *forme saline ou minérale* du fer; elle contient de l'hydrate ferrique combiné à un albuminoïde ayant les caractères des protéoses. Elle est plus facilement soluble dans les acides que la ferratine; elle s'en distingue encore en ce qu'elle décompose instantanément l'eau oxygénée et en ce que, lors-

qu'elle a été préalablement chauffée à l'ébullition, elle possède sur le sang un pouvoir anticoagulant remarquable.

» Examiné au spectroscope, le pigment aqueux ferrugineux donne un spectre continu, sans bandes d'absorption, qui s'éteint seulement aux deux extrémités rouge et violette. Ses trois traits distinctifs sont, en résumé : la *solubilité*, la *richesse en fer*, le *spectre continu*.

» B. Le second pigment est soluble dans le chloroforme, moins soluble dans l'alcool; il est peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau. Il est intermédiaire, par ses caractères, aux lipochromes et aux pigments biliaires. Nous l'avons nommé *choléchrome*. Sa couleur est jaune rouge comme celle des lipochromes; son spectre d'absorption est de même sans bandes. Son peu de solubilité dans l'éther le rapproche des pigments biliaires. Les procédés d'oxydation et de déshydratation le poussent au rouge et non point vers le bleu ou le vert; les procédés de réduction le ramènent à l'état initial.

» Les deux catégories de pigments, très différentes à tous égards, qui donnent au foie des Vertébrés sa teinte n'ont donc en commun que le caractère de la couleur (gamme jaune rouge dans les deux cas) et l'analogie des spectres d'absorption, sans bandes et présentant seulement deux plages sombres vers les deux extrémités, particulièrement vers le rouge. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur les ferments des maladies des vins.* Note de M. J. LABORDE, présentée par M. Duclaux.

« Depuis longtemps je m'occupe de cultiver les ferments de différentes maladies du vin pour étudier de près leur action sur les éléments de ce liquide. Comme cette étude est très complexe et par conséquent fort longue, je suis loin de l'avoir terminée; mais les résultats publiés récemment par MM. J. Bordas, Joulin et Rackowski (1) sur le même sujet m'engagent à indiquer ceux que j'ai obtenus jusqu'à présent.

» Les vins sur lesquels j'ai opéré, au nombre d'une dizaine environ, provenant, en général, de diverses régions du sud-ouest de la France (un seul était originaire de l'Hérault), étaient des vins vieux plus ou moins altérés en bouteille, ou des vins jeunes et parfaitement sains. Les vins malades ont été caractérisés comme vins tournés (mildiousés) ou comme vins

(1) *Comptes rendus*, 21 février et 14 avril 1898.

amers par les méthodes qui résultent des travaux de MM. Pasteur, Duclaux, Gayon, etc.

» J'ai d'abord éliminé, par des cultures appropriées, les levures et les mycodermes qui se trouvent surtout dans les vins nouveaux, pour ne garder que les bactéries et filaments vivant dans la masse du vin, où l'air n'arrive qu'en très petite quantité.

» Les cultures de ces organismes ainsi sélectionnés m'ont servi pour obtenir des colonies sur plaques de gélatine dont le dissolvant nutritif, qui était le liquide des cultures précédentes, contenait un peu de sucre et tous les éléments du vin, afin d'éviter autant que possible l'intervention des germes étrangers à ce liquide.

» Les colonies formées sur une même plaque par les microbes d'une culture déterminée m'ont paru jusqu'à présent provenir toutes de germes identiques.

» Les colonies obtenues sur les différentes plaques n'ont jamais liquéfié la gélatine, et leur place dans la couche de cette gélatine, de 1^{cm} d'épaisseur, a permis de grouper les cultures en deux grandes catégories distinctes : 1° celles qui ont donné des colonies disséminées dans la masse entière de la gélatine; 2° celles dont les colonies étaient placées exclusivement à sa surface.

» Le premier groupe comprend des microbes plus particulièrement anaérobies, mais cette propriété est accentuée d'une manière variable; dans le second groupe entrent des aérobies plus ou moins facultatifs, jusque presque aux aérobies stricts. Les microbes des vins amers se sont tous classés dans ce dernier groupe, tandis que ceux des vins sains et tournés appartenaient indifféremment à l'un ou à l'autre groupe ; le ferment mannitique de MM. Gayon et Dubourg, étudié en même temps, s'est classé dans le premier.

» Après avoir cultivé une colonie prise sur chaque plaque, j'ai commencé à étudier les propriétés de ces différents microbes en les plaçant dans les conditions de la cuve de vendange, où les germes que l'on trouve dans les vins ont fait, en général, leur premier développement. Ils ont été ensemencés, soit dans des moûts de raisin en pleine fermentation alcoolique, soit dans des vins conservés sucrés en arrêtant la fermentation par le chauffage, soit dans du moût de raisin dilué avec de l'eau de levure; dans ces derniers cas, l'air était chassé du milieu de culture et remplacé par de l'acide carbonique.

» Sauf le microbe d'un seul vin amer assez vieux, tous les autres se sont

multipliés abondamment dans ces conditions, quoique avec des activités variables, et l'un des plus actifs est le ferment mannitique.

» Dans le vin doux ou l'eau de levure sucrée, j'ai obtenu un dégagement gazeux régulier pendant plusieurs semaines, quelquefois assez abondant pour ressembler à celui d'une fermentation alcoolique sur le déclin; le gaz produit était de l'acide carbonique pur.

» Le sucre disparaissait, en quantité variant de 30gr à 50gr par litre, au bout de trois semaines au plus, à la température de 32°, et, dans tous les cas, le liquide contenait de la mannite et s'était enrichi en acidité fixe et volatile. L'acidité fixe était constituée surtout par de l'acide lactique, et l'acidité volatile par de l'acide acétique pur ou mélangé avec des traces d'acides supérieurs.

» Ces divers ferments, bien qu'ils aient été pris dans des vins ne contenant pas de mannite, sont donc capables de provoquer une fermentation mannitique du sucre, qui ne diffère essentiellement de celle que l'on connaît déjà que par le dégagement de CO^2. Mais ce dégagement existe aussi, très abondant, avec le ferment de MM. Gayon et Dubourg, si on le place, comme les autres, dans un milieu préalablement privé d'air et saturé d'acide carbonique; dans ces conditions, le dégagement gazeux paraît se produire au détriment de la quantité de mannite formée.

» Tous ces organismes, et le ferment mannitique lui-même, ne donnent plus de mannite lorsque la proportion de sucre descend au-dessous d'une certaine limite, par exemple lorsqu'un vin renferme 9gr de sucre par litre, composés de 4gr de glucose et 5gr de lévulose. Mais il se produit encore de l'acide carbonique et de l'acidité fixe ou volatile.

» Si ces ferments se développent en même temps que la levure dans le moût de raisin, leurs effets dépendent de leur activité et de l'activité de la levure; dans le cas où celle-ci est gênée par la température, souvent ceux-là prennent le dessus et agissent sur le sucre d'après la proportion dans laquelle il existe à ce moment dans le liquide. On obtient alors des vins qui ont tous les caractères des vins mannités, ou simplement ceux des vins à acidité volatile anormale mais non due à la piqûre. Lorsque, après la fin de la fermentation, les échanges gazeux entre l'air et le vin sont faciles, les microbes qui sont plus particulièrement anaérobies deviennent inactifs et se précipitent en laissant le vin limpide; les aérobies facultatifs, au contraire, continuent à le troubler, en restant en suspension, et arrivent même à se développer en surface, où ils deviennent des microbes acétifiants de l'alcool très énergiques.

» Je continuerai ultérieurement l'étude de ces organismes et j'essayerai, en particulier, de déterminer si ces êtres, qui ont des propriétés communes dans certains cas, sont absolument distincts, ou s'ils ne proviendraient pas d'un être unique qui aurait donné des races diverses, plus ou moins fixées, sous l'influence des conditions variables du milieu. »

ZOOLOGIE. — *Sur divers points de la morphologie externe des Aphroditiens* (1).
Note de M. **G. Darboux** fils, présentée par M. Edmond Perrier.

« I. On sait que, parmi les Annélides errants, les Aphroditiens peuvent être caractérisés par ce fait qu'ils portent sur la face dorsale du corps des appendices mous, squammiformes, les élytres. De Blainville, constatant que, chez tous les Aphroditiens connus de son temps, les élytres alternaient régulièrement avec les cirres dorsaux, fut par là conduit à considérer que l'élytre n'était qu'un cirre dorsal modifié ; ainsi se trouva créée la théorie qui veut que les élytres et les cirres dorsaux des Aphroditiens soient des organes homologues. Cette théorie, défendue par Ehlers et Claparède, est admise aujourd'hui par la plupart des auteurs, sans plus ample informé.

» J'ai été amené à rechercher les raisons invoquées à l'appui de cette opinion et n'en ai trouvé aucune qui fût sérieuse. Mes observations m'ont au contraire amené à la conclusion suivante : les élytres ne sont pas les homologues des cirres dorsaux. On a affaire là à deux séries d'organes qui s'excluent en général, mais qui n'ont entre elles aucun rapport d'homologie. J'indique ici rapidement les raisons de cette opinion.

» *a*. Chez tous les Aphroditiens, l'élytrophore a son homologue, dans les anneaux dépourvus d'élytre, sous forme d'une saillie dorsale. Ce n'est pas sur cette saillie *dorsale* que s'implante le cirre, dont l'insertion est nettement *parapodiale*. L'existence de cette saillie, parfois désignée sous le nom de *branchie*, a été constatée par les divers auteurs sur un certain nombre de formes. Elle est d'ailleurs générale, ainsi que j'ai pu m'en assurer.

» *b*. Chez les *Aphrodite*, on trouve sur cette saillie dorsale un organe rudimentaire, ressemblant à l'élytre telle que Hœcker l'a décrite, chez les larves d'Aphroditiens, au stade qu'il désigne sous le nom de *nectochœta*. Cet

(1) Travail de la Station zoologique de Cette.

organe ne se retrouve pas sur les anneaux pourvus d'élytres. C'est évidemment un élytre avorté.

» *c*. Enfin, dans certains cas tératologiques, j'ai trouvé côte à côte, chez l'*Acholoë astericola* Clpd., un élytre et un cirre dorsal sur le même segment.

» II. J'ai dit déjà que certains auteurs désignaient sous le nom de *branchies* les saillies dorsales homologues de l'élytrophore. Il est fort probable, en effet, que c'est en ces points de la surface où le tégument est très aminci, et où un courant d'eau est sans cesse entretenu par le jeu des élytres, que se font les échanges respiratoires. Dans certains cas, même, chez l'*Acholoë astericola* Clpd., par exemple, la surface externe de ces saillies dorsales se couvre de cils vibratiles et il se constitue ainsi un véritable appareil respiratoire, connu depuis Claparède.

» Mais, en étudiant comparativement, au point de vue de leur morphologie externe, les Polynoïdiens (et plus spécialement les *Acholoë*) d'une part et les Sigalioniens d'autre part, on se trouve en présence d'une nouvelle difficulté. En effet, comme nous venons de le rappeler, les branchies d'*Acholoë* sont homologues de l'élytrophore. Elles ne sauraient donc être homologuées à la branchie des Sigalioniens. En effet, puisque chez ces derniers les branchies existent sur tous les segments et même sur ceux qui sont pourvus d'élytres, elles ne sont pas homologables aux élytrophores, ni, par suite, aux branchies des *Acholoë*. Nous avons donc là, à l'intérieur d'une même famille pourtant très naturelle, un exemple bien net d'organes analogues, mais non homologues. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la nutrition azotée des plantes phanérogames à l'aide des amines, des sels d'ammoniums composés et des alcaloïdes* [1]. Note de M. **L. Lutz**, présentée par M. Guignard.

« L'étude de la nutrition des plantes à l'aide de substances azotées organiques et, en particulier, des alcalis naturels ou artificiels, n'a donné lieu, jusqu'ici, qu'à un petit nombre de recherches.

» G. Ville, le premier [2], constata que les végétaux pouvaient assimiler les chlorhydrates de méthylamine et d'éthylamine, mais il ne prit aucune précaution contre l'action, alors mal connue, des micro-organismes.

---

[1] Travail fait au laboratoire de Botanique de l'École de Pharmacie de Paris.
[2] Ville, *Comptes rendus*, t. LVII, p. 464.

Frank [1] reconnut que la leucine, la tyrosine et les alcaloïdes sont inassimilables. Bokorny [2] vit des *Spirogyra* se développer dans un liquide nutritif renfermant du sulfate de triméthylamine.

» D'autre part, Réveil [3] croyait à la toxicité des alcaloïdes pour les plantes, même lorsqu'il s'agit de ceux qu'elles élaborent; mais les expériences de Cornevin [4] et de Heckel [5] semblent montrer que, dans certains cas, ces substances peuvent être résorbées par la plante et servir à sa nutrition.

» Les expériences qui font l'objet de cette Note ont été effectuées de la manière suivante :

» Sur un cristallisoir de grande dimension est disposée une cloche à douille munie, à la partie supérieure, de deux tubes présentant des renflements garnis de coton. L'un des tubes plonge jusqu'à la partie inférieure de la cloche et communique avec un propulseur d'air. Le cristallisoir renferme une solution de sublimé à $\frac{1}{2000}$ qui constitue une fermeture hydraulique. Tout l'appareil a été stérilisé au sublimé intérieurement.

» Dans la cloche, on dispose un cristallisoir paraffiné, émergeant de la solution de sublimé, et stérilisé à l'aide d'une solution de cette substance.

» Ce cristallisoir supporte un pot renfermant du sable lavé. Le pot et son contenu ont été calcinés au rouge et refroidis à l'abri de l'air.

» Les graines servant aux expériences proviennent toutes de la même plante. Elles ont été partagées en deux lots aussi semblables que possible. L'un a été analysé par la méthode de Dumas, l'autre planté dans le sable après stérilisation de dix minutes dans du sublimé à $\frac{1}{2000}$.

» L'ensemencement a été l'objet de précautions antiseptiques spéciales pour éviter aussi complètement que possible l'apport des poussières de l'air. L'opération a été faite dans une atmosphère saturée d'humidité et les mains de l'opérateur maintenues humides d'une solution de sublimé à $\frac{1}{300}$.

» Chaque culture a reçu un liquide nutritif composé d'après les formules suivantes :

» *a*. Solution mère :

» Biphosphate de potasse 2, chlorure de potassium 1, sulfate de chaux 2, sulfate de fer 2, sulfate de magnésie 2, sulfate de manganèse 0,40, eau distillée 400.

» *b*. Liquide nutritif :

» Solution mère 50^{cc}, chlorhydrate de l'amine employée $0^{gr},50$ ou 1^{gr} suivant les cas.

» Cette solution a été stérilisée à l'autoclave à 120°, ainsi que l'eau distillée servant

---

(1) Frank, *Landw. Jahrb.*, p. 421; 1888.

(2) Bokorny, *Biol. Centralbl.*, t. XVII, p. 1.

(3) Réveil, *Action des poisons sur les plantes*, Lyon; 1865.

(4) Cornevin, *Des plantes vénéneuses et des empoisonnements qu'elles produisent;* 1887.

(5) Heckel, *Comptes rendus;* 1890.

à l'arrosage. Du reste, grâce à la fermeture hydraulique des cloches à culture, l'air étant saturé d'humidité, l'évaporation de l'eau d'arrosage a été à peu près nulle, et il n'a jamais été nécessaire d'arroser de nouveau pendant la durée de l'expérience.

» Des garanties de pureté spéciales ont été prises pour les sels employés, et des analyses des sols après culture ont fait rejeter toutes les expériences qui avaient été le siège d'une fermentation ou d'un développement de micro-organismes dans le sol.

» Voici les principaux résultats de cette étude, qui a porté sur un grand nombre de composés :

» Les Phanérogames peuvent emprunter l'azote qui leur est nécessaire aux amines employées sous forme de sels, sans que ces substances aient subi une transformation préalable en sels ammoniacaux ou en nitrates.

» Pour que cette assimilation ait lieu, il faut que les amines proviennent de la substitution à l'hydrogène de radicaux dont la grandeur moléculaire soit peu élevée; c'est ainsi que les méthylamines ont été d'excellents aliments azotés, tandis que la benzylamine, la pyridine, la glycolamine, la bétaïne, etc., ont été reconnues inassimilables.

» Les amines phénoliques sont puissamment toxiques; les sels d'ammoniums composés et les alcaloïdes sont inassimilables directement.

» De plus, placées dans des milieux nutritifs contenant de l'azote sous forme d'une combinaison basique inassimilable, les plantes ont perdu une quantité notable de leur azote initial. Il convient d'observer que la végétation, dans ces cas, a été prolongée jusqu'à ce que les plantes fussent en plein dépérissement, sans cependant présenter d'altération extérieure, et en l'absence de tout micro-organisme. Il y a donc eu probablement, ici, des phénomènes d'autofermentation.

» Des expériences ont été instituées en vue de chercher sous quelle forme disparaît cet azote. L'appareil a été mis en communication avec un tube à boules de Liebig contenant du réactif de Nessler, et le sublimé formant fermeture remplacé par du mercure. L'examen du réactif de Nessler, suivi de l'analyse des plantes et du sol, a montré que l'azote disparaissait à l'état gazeux. »

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Influence de quelques poisons sur le pouvoir antitoxique du sang.* Note de MM. **C.-J. Salomonsen** et **Th. Madsen**, présentée par M. Duclaux.

« Dans un Travail inséré en 1897 dans les *Annales de l'Institut Pasteur*, nous avons cherché à prouver que l'explication la plus naturelle des phé-

nomènes observés durant l'immunisation active contre la diphtérie est d'admettre que, dans l'animal immunisé, il y a *production et destruction incessantes* de substance antitoxique, en même temps que, sous l'influence de la toxine, certaines cellules subissent une modification *durable* qui les a douées du pouvoir de sécréter la substance antitoxique. Et, à cet égard, notre théorie avait une double base, savoir : une série de mensurations continues, faites pendant assez longtemps, sur le pouvoir antitoxique du lait et du sang d'une jument, puis quelques observations de MM. Roux et Vaillard sur la reproduction, après saignée, chez les lapins, de l'antitoxine tétanique, observations restées d'ailleurs tout à fait isolées à cette époque.

» Dans ces circonstances, il était intéressant d'essayer si les poisons qui exercent une influence stimulante et dépressive sur une série de sécrétions normales de l'organisme auraient une influence analogue sur la nouvelle fonction sécrétoire présumée.

» Pour ces recherches, nous avons choisi l'*atropine* et la *pilocarpine*. Comme animaux d'expériences, nous avons employé des chevaux servant depuis assez longtemps à fournir le sérum, mais actuellement réformés en raison de la chute habituelle du pouvoir antitoxique (SALOMONSEN et MADSEN, *Nordiskt medicinsk Arkiv Festband;* 1897, n° 9). Les mensurations furent faites d'après l'ancienne méthode d'Ehrlich, dont nous avions constaté la précision par une série d'observations comparatives.

» ATROPINE. — *Première expérience.* — Avec cette substance, nous n'avons fait qu'une expérience. Le cheval qui nous a servi fit preuve d'un parfait équilibre antitoxique à chacune des trois mensurations entreprises les 24, 26 et 31 mai; dans ces trois cas, le pouvoir antitoxique du sang était 30. Immédiatement après la mensuration du 31 mai, entre 1^{h} et 3^{h}, on injecta 70^{cgr} d'atropine par doses de 10^{cgr}, ce qui suscita les symptômes d'un empoisonnement très violent. On reprit les mensurations le 31, à 8^{h} du soir, ainsi que les 1er et 2 juin, et, chaque fois, on constata que le pouvoir antitoxique du sang n'avait pas changé et restait à 30.

» *En dépit d'un empoisonnement par l'atropine, assez violent pour menacer la vie du cheval, il ne se produisit donc aucune baisse du pouvoir antitoxique du sang* durant les premiers jours qui suivirent l'injection.

» PILOCARPINE. — *Deuxième expérience.* — On y employa le même cheval qui avait déjà servi pour l'expérience à l'atropine. Si, d'une part, le pouvoir antitoxique de son sang baissa peu de temps après la première expérience, il se maintint ensuite assez longtemps sans modification (voir Tableau I). L'expérience eut lieu le 14 juin, le cheval subissant alors, dans l'espace de deux heures, l'injection intraveineuse de 140^{cgr} de pilocarpine par doses de 10^{cgr}, opération que suivirent très promptement de graves symptômes d'intoxication.

» Voici le résultat des mensurations :

Date.	Heure.	Unités d'imm. par centimètre cube.	Remarques.
Juin 3	»	25	
» 6	»	25	
» 14	1,30	25	
» 14	1,37		Injecté 10^{cc} de pilocarpine
» 14	2,17	30	Injecté en tout 40^{cc} de pilocarpine
» 14	3,30		Injecté en tout 140^{cc} de pilocarpine
» 14	4,10		
» 14	7,15	30	Symptômes toxiques presque disparus
» 15	»	20	

» *Troisième expérience.* — Elle fut faite sur le même cheval que les deux précédentes : on injecta 100^{cgr} de pilocarpine, mais le seul résultat fut de constater une hausse insignifiante du pouvoir antitoxique du sang, très inférieure à la modification marquée subie par le pouvoir antidiphtérique dans la deuxième expérience. Nous ne saurions décider si, dans cette expérience, les deux violentes intoxications antérieures ont rendu le résultat moins net que dans la deuxième expérience.

» *Quatrième expérience.* — On la fit sur un cheval chez lequel on constata, à l'inverse du précédent, une baisse continue du pouvoir antitoxique du sang durant la période qui précéda immédiatement l'expérience, et cet état de chose rend encore plus nette la hausse suscitée par la pilocarpine, dont nous injectâmes 80^{cgr} dans le cours de quinze minutes.

» Voici le résultat des mensurations :

Date.	Heure.	Unités d'imm. par centimètre cube.	Remarques.
Octobre 11	»	45	
» 18	»	40	
» 25	»	35	
» 28	»	30	Immédiatement avant la première injection.
» 28	12,40	»	Injection de 20^{cgr} de pilocarpine.
» 28	12,42	35	
» 28	12,47	35	
» 28	12,55	»	Injecté en tout 80^{cgr} de pilocarpine.
» 28	1,5	40	Salivation arrivée au maximum.
» 28	2,5	30	Salivation diminuée.
» 28	5,30	30	Salivation tout à fait arrêtée.
» 29	»	25	
» 30	»	25	

» *Cinquième expérience.* — Son résultat concorde exactement avec ceux des expériences ci-dessus, comme le montre le Tableau ci-dessous :

Date.	Heure.	Unités d'imm. par centimètre cube.	Remarques.
Novembre 29...	»	15	
Décembre 7...	2,50	15	
» 7...	2,52	»	Injection intraveineuse de 120^{cgr} de pilocarpine en dix minutes.
» 7...	3,15	20	Salivation à son comble.
» 7...	3,30	20	
» 7...	3,45	20	Salivation sensiblement diminuée.
» 7...	4,15	20	Salivation réduite à presque rien.
» 8...	»	A peine 15	

» Voici donc le résultat de nos expériences :

» 1° En produisant, chez un cheval activement immunisé contre la diphtérie, un fort empoisonnement par l'atropine, on n'a pas réussi à faire baisser le pouvoir antidiphtérique du sang durant les jours qui suivirent immédiatement l'injection du poison.

» 2° L'injection de pilocarpine suscita chez le cheval une forte augmentation du pouvoir antidiphtérique de son sang.

» 3° Le maximum de pouvoir antidiphtérique fut atteint dans ces trois cas au moment où les symptômes d'intoxication (salivation, etc.) s'accentuaient avec le plus de force et, dans un cas où le pouvoir antidiphtérique haussa de 30 à 40 en cinq heures environ pour redescendre à 30, le moment où la salivation atteignit son maximum coïncida avec celui du maximum du pouvoir antidiphtérique.

» 4° Durant les jours qui suivirent immédiatement l'intoxication, le pouvoir antidiphtérique du sang devint inférieur à ce qu'il était au début de l'expérience.

» 5° La hausse du pouvoir antidiphtérique suit de très près l'injection de pilocarpine ; de si près qu'on ne saurait attribuer la cause de son apparition à la concentration que produirait dans le sang l'hypersécrétion des glandes salivaires, intestinales et autres.

» 6° Les expériences ci-dessus fournissent la preuve d'une nouvelle analogie entre la formation de l'antitoxine et les sécrétions normales, et corroborent ainsi l'hypothèse que nous avons énoncée plus haut. Toutefois, les matériaux d'expérience dont on dispose ne fournissent pas une base suffisante pour décider si la quantité d'antitoxine contenue dans le

sang est due à une hypersécrétion suscitée dans certains organes par l'empoisonnement, ou simplement à ce que l'antitoxine emmagasinée en tel ou tel point de l'organisme s'épanche en plus grande abondance dans le sang. Nous avons l'intention de faire de cette question l'objet d'une étude ultérieure. »

M. G. **Marqfoy** adresse une réclamation de priorité à l'occasion d'une Note de M. *Daniel Berthelot* « Sur la détermination rigoureuse des poids moléculaires des gaz ».

« Dans la séance de l'Académie des Sciences du 28 mars 1898, M. Daniel Berthelot a montré que « le poids moléculaire d'un gaz est en réalité proportionnel, non pas à sa densité réelle (à cause des écarts des lois de Mariotte et de Gay-Lussac), mais au produit de cette densité par son volume moléculaire » (*Revue générale des Sciences*, 15 avril 1898, p. 302).

» Cette loi est une de celles que j'ai trouvées et publiées il y a deux ans. Elle figure aux pages 266 et 267 de mon Livre : « Loi des équivalents et théorie nouvelle de la Chimie ». La page 267 porte notamment ces deux lignes :

« Pour vérifier la loi de la compression, je prends cette loi sous la forme $V_m \Delta = 1^{cc} p E$, ou, plus simplement, $V_m \Delta = E$ », formule dans laquelle V_m est le volume moléculaire, Δ la densité, E le poids moléculaire; 1^{cc} et p, poids de l'atome, étant des constantes. La loi, eu égard à ce que V_m, comme je le montre, varie dans des limites assez étendues, prouve que la formule habituelle de la Chimie, consistant en ce que *les poids moléculaires sont proportionnels aux densités gazeuses*, n'est pas juste, ce que j'ai avancé dans mon Livre, en le démontrant sous diverses formes. »

M. **Pourtalé** adresse une Note ayant pour titre : « Un ferment vital. Sérum de chèvre immunisé contre la rage ».

La séance est levée à 4 heures. J. B.

ERRATA.

(Séance du 18 avril 1898.)

Note de M. *F.-E. Blaise,* Nouvelle synthèse de l'acide diméthyl-3.3-pentanedioïque-1.5 :

Page 1153, ligne 1 en remontant, *au lieu de*

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C \begin{matrix} -CO \\ | \\ CH^2 - CO \end{matrix} \!\!> O,$$

lisez

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C \begin{matrix} -CO \\ | \\ CH^2 - CH^2 \end{matrix} \!\!> O.$$

Page 1154, lignes 13 et 14, *lisez :* et les résultats analytiques qu'ils donnent concordent avec la formule $C^5H^{10}O^2 + 5H^2O$ qui correspond à l'acide méthyléthylacétique.

Note de M. *A. de Gramont,* Analyse spectrale des composés, etc. :

Page 1155, ligne 9 en remontant, *au lieu de* dirruptive, *lisez* disruptive.